

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

Nº 136

P

P

E

Q



**DISSERTAÇÃO**

***Estudo e Otimização das Condições Operacionais do  
Processo de Oxidação Termoquímica DiCTT no  
Tratamento de Efluentes Líquidos Fenólicos numa  
Planta Semi - Industrial***

***Jailson Rolim Teodosio***

***Abril / 2010***

# *Dissertação de Mestrado*

## *PRH - ANP/MCT – PRH-28*

### **ESTUDO E OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO TERMOQUÍMICA DiCTT NO TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS FENÓLICOS NUMA PLANTA SEMI - INDUSTRIAL**



Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental, Processos Químicos Industriais, Reatores Químicos e Tecnologia de Petróleo e Gás Natural

Orientador: Profº DSc. Mohand Benachour – DEQ (UFPE)  
Co-Orientador : Prof. Dr. Pedro Anselmo Filho – DEM (UPE)

**JAILSON ROLIM TEODOSIO**

Recife, Abril/2010

---

**T314e**

**Teodosio, Jailson Rolim.**

Estudo e otimização das condições operacionais do processo de oxidação termoquímica DiCTT no tratamento de efluentes líquidos fenólicos numa planta semi-industrial / Jailson Rolim Teodosio. - Recife: O Autor, 2010.

viii, 96 folhas; il., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010.

Inclui Referencias e Anexos.

**1. Engenharia Química. 2. Radicais Livres. 3. Gás Natural. 4. Oxidação Avançada. 5. Tratamento Térmico por Contato Direto (DiCTT). I. Título.**

**660.2 CDD (22. ed.)**

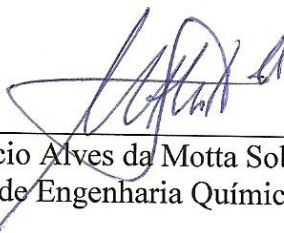
**UFPE/BCTG/2010-085**

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 16 de abril de 2010 a Banca Examinadora constituída pelos professores:



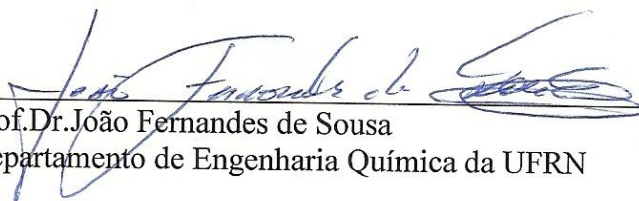
Prof.Dr.Mohand Benachour

Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr.Mauricio Alves da Motta Sobrinho

Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr.João Fernandes de Sousa

Departamento de Engenharia Química da UFRN

---

**Dedico este trabalho aos meus Pais e a minha Esposa.**

---

## **Agradecimentos**

À minha família em especial ao meu Pai, José Vicente Teodosio, e a minha Mãe, Maria José Rolim Teodosio, responsáveis por tudo de bom na minha vida.

A minha Esposa Maria Auxiliadora pelo apoio, dedicação, companheirismo e compreensão em todos os momentos.

Ao Prof. Mohand Benachour pelos ensinamentos, discussões, críticas, entrega, dedicação e apoio incondicional durante o decorrer deste trabalho.

A todos àqueles que fizeram e fazem parte da equipe deste projeto de pesquisa, Yana, Idayana, Julierme, Fernando, Renata, Valdério, Cesar, Antoine, Pedro o meu muito obrigado.

Aos companheiros do PPEQ, Hilário, Sávio e Isaias, obrigado pelas trocas de idéias e incentivo durante todo este percurso.

À Professora Valdinete, pelas sugestões e disponibilidade.

A todos os Professores, Técnicos e pessoal de apoio que fazem o LPC do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

Ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da UFPE pela oportunidade em cursar este Mestrado. Aos Professores do Programa pelos conhecimentos transmitidos.

À Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP e a Petrobrás, responsáveis pelo aporte financeiro, sem o qual este projeto não se realizaria.

À Agência Nacional do Petróleo – ANP pela concessão da bolsa, Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT.

Aos meus colegas e a todos àqueles que fizeram e fazem parte do PRH – 28, em especial à Professora Celmy Barbosa pelo empenho e dedicação como Coordenadora do PRH – 28.

---

*"Nunca ore suplicando cargas  
mas leves e sim ombros mais  
fortes"*

(Phillips Brooks)

## **RESUMO**

Neste presente trabalho realizaram-se estudos de tratamento de efluentes tóxicos com uso da técnica original de Tratamento Térmico por Contato Direto (DiCTT - Direct Contact Thermal Treatment) numa planta piloto (segunda no mundo), disponível no Departamento de Engenharia Química da UFPE, visando a degradação de compostos orgânicos oriundos de processos industriais, particularmente das refinarias de petróleo, plantas petroquímicas e plataformas petrolíferas. O método DiCTT é baseado no contato direto entre a corrente do efluente líquido contaminado e a chama produzida por um combustor de gás natural contendo radicais livres tais como:  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{CH}_3^\bullet$  e  $\text{CHO}^\bullet$ . O contato entre a corrente líquida contaminada e a chama do gás de queima, se dá em um reator vertical possuindo uma ranhura helicoidal distribuída ao longo de sua superfície interna onde o efluente líquido escoar. A taxa de degradação do poluente orgânico, o fenol, foi estudada variando-se os parâmetros operacionais seguintes: vazão volumétrica do AR (excesso), vazão volumétrica do gás natural, razão molar fenol/peróxido e temperatura inicial do efluente. A técnica analítica adotada para acompanhamento da concentração residual do fenol, e identificação de intermediários formados durante a reação, foi a cromatografia líquida de alta resolução (CLAE) e para acompanhamento da redução da carga orgânica contida na fase líquida foi usado o analisador de carbono orgânico total (COT). A variação da acidez do efluente foi determinada através de medidas do potencial hidrogeniônico das amostras coletadas que indicaram a formação de ácidos durante o processo como foi registrado pela redução dos valores do pH ao longo do tempo operacional. Os resultados alcançados neste trabalho mostraram que a completa degradação do fenol e a conversão do COT, foi obtida em um menor tempo de processo para a vazão de  $4\text{m}^3/\text{h}$  e 40% de excesso de AR, confirmando os resultados encontrados por Benali e seus colaboradores (2000 e 2007). Em termos quantitativos a maior conversão do COT (35%) foi alcançada para um excesso de AR de 10% e vazão do efluente de  $4\text{m}^3/\text{h}$ . Procurando-se identificar as condições otimizadas de operação da planta piloto através da tecnologia DiCTT, pretende-se numa próxima etapa quantificar o efeito de outros parâmetros operacionais, tais como: concentração inicial de fenol, vazão volumétrica da fase líquida e composição de misturas de poluentes fenol/tolueno, fenol/isopropanol e fenol/tolueno/isopropanol (efeito sinérgico).

Palavras-chave: Radicais livres, Gás natural, Oxidação avançada, DiCTT, HPLC, COT.  
Área definida: Gás natural



## **ABSTRACT**

In this work, a novel technique for toxic effluents treatment – named Direct Contact Thermal Treatment (DiCTT) – was investigated. The Chemical Engineering Department at Federal University of Pernambuco – UFPE, has been commissioned the world's second a pilot plant able to employ this thermo chemical process for abatement of hazardous organic compounds that are present in waste waters from petrochemical plants, oil refineries and platforms. The DiCTT process is based on the direct contact of the effluent and the combustion gases from the reaction of natural gas and air, i.g.  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{CH}_3^\bullet$  and  $\text{CHO}^\bullet$ . The reactor enables the direct contact of the two streams in a vertical manner, where the liquid outlines a helical trajectory along its walls, while a non-confined diffuse flame burns downwards. The degradation rate of phenol and its compounds was compared for a broad range of different operational conditions, i.e. fuel and combustion air volumetric flow rates, molar ratio phenol/hydrogen peroxide and initial effluent temperature. The analyses of phenol degradation and the formation of its intermediaries were performed by High Precision Liquid Chromatography (HPLC) with help of the Total Organic Carbon (TOC) quantification. The acidity of the effluent was evaluated through the quantification of hydrogen potential (pH) from the collected samples. The pH analyses have shown that acids are formed at some point through the operation. It was observed that higher phenol degradation and TOC conversion occurs at operational conditions with excess air in the order of 40% with a natural gas flow rate equal to  $4 \text{ m}^3/\text{h}$ . These results are in agreement with the results obtained by BENALI et al. (2000; 2007). In quantitative terms the largest conversion of TOC (35%) was achieved for an excess of AR of 10% and effluent flow rate of  $4 \text{ m}^3/\text{h}$ . In further experiments, it will be studied the effects of other operational variables of the process, such as: initial phenol concentration, volumetric flow rate of the liquid effluent, and mixture composition of other common pollutants, i.g. phenol-toluene, phenol-isopropanol, and phenol-toluene-isopropanol (synergetic effect).

Keywords: free radicals, natural gas, advanced wet oxidation, DiCTT, HPLC, TCO.  
Target area: Natural Gas

## Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABELAS .....	V
LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	VI
LISTA DE ESPÉCIES QUÍMICAS.....	VII
NOMENCLATURA.....	VIII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA .....	5
2.1. Aspectos Teóricos.....	5
2.1.1. Fenol.....	5
2.1.2. Gás Natural.....	6
2.2. Principais Processos de Tratamento de Efluentes Líquidos.....	8
2.2.1. Processos Físicos.....	9
2.2.2. Processos Biológicos.....	9
2.2.3. Processos Químicos.....	10
2.2.4. Processos Oxidativos Avançados .....	10
3. TRATAMENTO TÉRMICO DE CONTATO DIRETO (DiCTT) .....	18
3.1. Princípio da tecnologia DiCTT.....	18
3.2. Considerações sobre o Mecanismo de Oxidação do Fenol .....	20
3.3. Mecanismo de Oxidação do Fenol via Radicais Livres nas Reações Intermediárias.....	21
3.4. Influência de alguns parâmetros envolvidos nos processos de degradação do fenol .....	26
3.4.1. Reações do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ).....	26
3.4.2. Influência do pH.....	27
3.4.3. Influência da pressão e temperatura .....	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1. Descrição da planta piloto DiCTT .....	31
4.2. Operação da Planta .....	34
4.2.1. Modo Operatório 1 (MO1).....	37
4.2.2. Modo Operatório 2 (MO2).....	39
4.3. Técnicas analíticas .....	40
4.3.1. Carbono Orgânico Total (COT) .....	41
4.3.2. Cromatografia em fase Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	43
4.4. Grandezas medidas e grandezas calculadas .....	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	46
5.1. Efeito da vazão de combustível sobre a eficiência do processo DiCTT .....	47
5.1.1. Efeito da vazão de combustível sobre a temperatura e o pH do efluente líquido .....	47
5.1.2. Efeito da vazão de combustível sobre a degradação do fenol e conversão do COT.....	49
5.1.3. Efeito da vazão de combustível sobre a formação de intermediários .....	51
5.2. Efeito do Excesso de AR sobre a eficiência do processo DiCTT .....	53
5.2.1. Efeito do excesso de AR sobre a temperatura e o pH do efluente líquido.....	54
5.2.2. Efeito do excesso de AR sobre a degradação do fenol e a conversão do COT .....	56
5.2.3. Efeito do excesso de AR sobre a formação de intermediários.....	58
5.3. Efeito da razão molar fenol/ $\text{H}_2\text{O}_2$ (R) sobre a eficiência do processo DiCTT .....	60
5.3.1. Efeito da razão molar peróxido de hidrogênio/ fenol (R) sobre o pH e a temperatura do efluente líquido.....	61
5.3.2. Efeito da razão molar peróxido de hidrogênio/ fenol (R) sobre a degradação do fenol e conversão do COT.....	62
5.3.3. Efeito da razão molar fenol/ $\text{H}_2\text{O}_2$ (R) sobre a formação de intermediários .....	65
5.4. Efeito da temperatura inicial do efluente líquido sobre a eficiência do processo DiCTT .....	68
5.4.1. Efeito da temperatura inicial do efluente sobre a evolução do perfil de temperatura do efluente líquido.....	68
5.4.2. Efeito da temperatura inicial do efluente sobre o perfil da taxa de degradação do fenol ...	69
5.4.3. Efeito da temperatura inicial do efluente líquido sobre a formação de intermediários.....	70
5.5. Efeito do modo de adição do $\text{H}_2\text{O}_2$ ao efluente sobre a eficiência do processo DiCTT .....	73

5.5.1.	Efeito do modo de adição do $H_2O_2$ ao efluente sobre a evolução do perfil de temperatura do efluente líquido.....	73
5.5.2.	Efeito do modo de adição do $H_2O_2$ ao efluente líquido sobre o perfil da taxa de degradação do fenol .....	74
5.5.3.	Efeito do modo de adição do $H_2O_2$ ao efluente líquido sobre a formação de intermediários .	75
5.6.	Efeito da razão estequiométrica molar fenol/ $H_2O_2$ na eficiência do processo DiCTT utilizando o Modo Operatório 2 .....	77
5.6.1.	Efeito da razão estequiométrica molar fenol/ $H_2O_2$ sobre a taxa de degradação do fenol...	77
5.6.2.	Efeito da razão estequiométrica molar fenol/ $H_2O_2$ sobre a formação de intermediários ....	78
5.7.	Temperatura do início do regime reacional rápido .....	79
5.8.	Temperatura de início da oxidação dos intermediários formados.....	81
5.9.	Modelagem Cinética da degradação do fenol.....	82
6.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	85
6.1.	Conclusões.....	85
6.2.	Sugestões para Trabalhos Futuros .....	88
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	90
8.	ANEXOS.....	96

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – MOLECULA DO FENOL. ....	5
FIGURA 2 – PRINCIPAIS PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS. ....	9
FIGURA 3 – ESQUEMA DO REATOR RESSALTANDO A INJEÇÃO TANGENCIAL DA FASE LÍQUIDA COM SEU PERCURSO HELICOIDAL AO LONGO DA RANHURA (BENALI E GUY, 2007). ....	19
FIGURA 4 – ETAPAS ENVOLVIDAS NO MECANISMO DE OXIDAÇÃO DO FENOL (BENALI ET AL, 2000). ....	21
FIGURA 5 – ESQUEMA DO MECANISMO SIMPLIFICADO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO FENOL (OCHOA & SANTOS, 1998). ....	23
FIGURA 6 – ESQUEMA GLOBAL DA PLANTA PILOTO DiCTT: 1-TANQUE 1; 2-BOMBA 3; 3-BOMBA 2; 4- TANQUE 2; 5-BOMBA 1; 6-VALVULA PARA COLETAS DE AMOSTRAS; 7-VENTILADOR; 8-ALIMENTAÇÃO DO COMBUSTIVEL (GN); 9-COMBUSTOR; 10-REATOR; 11-SEPARADOR GAS/LÍQUIDO; 12- CONDENSADOR. ....	31
FIGURA 7 –FOTOGRAFIAS DA PLANTA PILOTO DiCTT DISPONÍVEL NO LPC/DEQ-UFPE: (A) VISTA LATERAL E (B) REATOR, SEPARADOR E CONDENSADOR. ....	34
FIGURA 8 – (A) DETALHE DA RANHURA NA PAREDE INTERNA DO REATOR E (B) DETALHE DA ENTRADA DE LÍQUIDO NA RANHURA DO REATOR. ....	34
FIGURA 9 - TELA DO SOFTWARE SUPERVISÓRIO DE ACOMPANHAMENTO E CONTROLE DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO. ....	36
FIGURA 10 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DO PROCEDIMENTO PARA A DETERMINAÇÃO DO COT E CIT (EDWARD, 2001). ....	42
FIGURA 11 – EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA (A) E DO pH (B) DO EFLUENTE LÍQUIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE OPERAÇÃO; E = 10 %, R= 50 %, $Q_{GN} = 2; 3 \text{ e } 4 \text{ m}^3/\text{h}$ . ....	48
FIGURA 12 – EVOLUÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO FENOL (A) E DO COT (B) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE OPERAÇÃO; E = 10 %, R= 50 %, $Q_{GN} = 2; 3 \text{ e } 4 \text{ m}^3/\text{h}$ . ....	50
FIGURA 13 – PERFIL DA EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO. ....	52
FIGURA 14 - EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA (A) E DO pH (B) DO EFLUENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE OPERAÇÃO; E = 10% E 40%, R = 50%, $Q_{GN} = 3 \text{ e } 4 \text{ m}^3/\text{h}$ . ....	54
FIGURA 15 - EVOLUÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO FENOL (A) E DA CONVERSÃO DO COT (B) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE OPERAÇÃO; E = 10% E 40%, R = 50%, $Q_{GN} = 3 \text{ e } 4 \text{ m}^3/\text{h}$ . ....	56
FIGURA 16 – EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CATECOL (A) E HIDROQUINONA (B) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE OPERAÇÃO; E = 10% E 40%, R = 50%, $Q_{GN} = 3 \text{ e } 4 \text{ m}^3/\text{h}$ . ....	58
FIGURA 17 - EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA (A) E DO pH (B) DO EFLUENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE OPERAÇÃO; E = 40%, $Q_{GN} = 4 \text{ m}^3/\text{h}$ ; R = 0, 25, 50 E 75%. ....	62
FIGURA 18 – EVOLUÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO FENOL (A) E DO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO (COT) (B) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE OPERAÇÃO; E = 40%, $Q_{GN} = 4 \text{ m}^3/\text{h}$ ; R = 0, 25, 50 E 75%. ....	63
FIGURA 19 - EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CATECOL (A) E HIDROQUINONA (B) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE OPERAÇÃO; E = 40%, $Q_{GN} = 4 \text{ m}^3/\text{h}$ ; R = 0, 25, 50 E 75%. ....	65
FIGURA 20 - COMPARAÇÃO DO TEOR DE COT RESIDUAL DO MEIO COM O TEOR DE CARBONO ORGÂNICO RESIDUAL DO FENOL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE PROCESSO; E = 40%, $Q_{GN} = 4 \text{ m}^3/\text{h}$ , R = 0 %. ....	67
FIGURA 21 - EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA DO EFLUENTE LÍQUIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE OPERAÇÃO, PARA OS MODOS OPERATORIOS 1 E 2; E = 40%; $Q_{GN} = 4 \text{ m}^3/\text{h}$ ; R = 50%. ....	69
FIGURA 22 - EVOLUÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO FENOL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE OPERAÇÃO, PARA OS MODOS OPERATORIOS 1 E 2; E = 40%; $Q_{GN} = 4 \text{ m}^3/\text{h}$ ; R = 50%. ....	70
FIGURA 23 – EFEITO DA TEMPERATURA INICIAL SOBRE A EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO: (A) CATECOL, (B) HIDROQUINONA E (C) P-BENZOQUINONA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE OPERAÇÃO, PARA OS MODOS OPERATORIOS 1 E 2; E = 40%; $Q_{GN} = 4 \text{ m}^3/\text{h}$ ; R = 50%. ....	71
FIGURA 24 - EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA DO EFLUENTE LÍQUIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE OPERAÇÃO, PARA OS ENSAIOS P44050-MO2** E P44050-MO2; E = 40%; $Q_{GN} = 4 \text{ m}^3/\text{h}$ ; R = 50%. ....	74
FIGURA 25 - EVOLUÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO FENOL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE OPERAÇÃO PARA OS ENSAIOS P44050-MO2** E P44050-MO2; E = 40%; $Q_{GN} = 4 \text{ m}^3/\text{h}$ ; R = 50%. ....	74
FIGURA 26 – COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS P44050-M2 E P44050-M2** NA FORMAÇÃO DE CATECOL (A), HIDROQUINONA (B) E P-BENZOQUINONA (C); E = 40%; $Q_{GN} = 4 \text{ m}^3/\text{h}$ ; R = 50%. ....	76
FIGURA 27 - EFEITO DA RAZÃO MOLAR FENOL/PERÓXIDO SOBRE A DEGRADAÇÃO DO FENOL UTILIZANDO O MODO OPERATORIO 2; E = 40%; $Q_{GN} = 4 \text{ m}^3/\text{h}$ ; R = 50% E 75%. ....	78

FIGURA 28 - EFEITO DA RAZÃO MOLAR FENOL/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SOBRE A FORMAÇÃO DE CATECOL (A), HIDROQUINONA (B) E P-BENZOQUINONA (C), UTILIZANDO MODO OPERATORIO 2; E = 40%, Q <sub>GN</sub> = 4M <sup>3</sup> /H ; R = 50% E 75%. .....	79
FIGURA 29 – EVOLUÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO FENOL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA; MODOS OPERATORIOS 1 E 2. ....	80
FIGURA 30 – EVOLUÇÃO DA FORMAÇÃO E OXIDAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DOS INTERMEDIARIOS: CATECOL (A), HIDROQUINONA (B) E P-BENZOQUINONA (C). ....	81
FIGURA 31 – PERFIL DA ETAPA LENTA E ETAPA RAPIDA NA DEGRADAÇÃO DO FENOL,.....	82
FIGURA 32 – LINEARIZAÇÃO DOS DADOS OBTIDOS NAS DUAS ETAPAS DO PROCESSO P44050-MO1: (A) ETAPA LENTA E (B), ETAPA RAPIDA. ....	84

## **LISTA DE TABELAS**

TABELA 1- COMPOSIÇÃO DO GAS NATURAL. ....	7
TABELA 2 - POTENCIAL-PADRÃO DE REDUÇÃO DE VARIAS SUBSTANCIAS. ....	12
TABELA 3 - SISTEMAS TIPICOS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS. ....	12
TABELA 4 - COMPARATIVO ENTRE DiCTT E AS PRINCIPAIS TECNOLOGIAS CONCORRENTES. ....	20
TABELA 5 - CARACTERISTICAS OPERACIONAIS DA UNIDADE DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LIQUIDOS PARA O ESTUDO DA INFLUENCIA DA VAZÃO DE COMBUSTIVEL. ....	47
TABELA 6 - CARACTERISTICAS OPERACIONAIS DA UNIDADE DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LIQUIDOS PARA O ESTUDO DA INFLUENCIA EXCESSO DE AR. ....	53
TABELA 7 - CARACTERISTICAS OPERACIONAIS DA UNIDADE DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LIQUIDOS .....	61
TABELA 8 - CARACTERISTICAS OPERACIONAIS DA UNIDADE DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LIQUIDOS .....	68
TABELA 9 – CARACTERISTICAS OPERACIONAIS DA UNIDADE DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LIQUIDOS PARA O ESTUDO DO EFEITO DA ADIÇÃO EM ALIQUOTAS DO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> AO EFLUENTE LIQUIDO. ....	73
TABELA 11 – VALORES DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA AS TAPAS LENTA E RAPIDA DO PROCESSO .....	84

## **LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

COMPESA - Companhia Pernambucana de Abastecimento e Saneamento

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

DiCTT – Direct Contact Thermal Treatment

EPO - Eletric Plasma Oxidation

HPLC – High Performance Liquid Chromatography

IC – Inorganic Carbon

LPC – Laboratório de Processo Catalítico

MO1 – Modo Operatório 1

MO2 – Modo Operatório 2

pH – Potencial Hidrogeniônico

POA – Processos Oxidativos Avançados

TCO – Thermochemical Oxidation

UV – Ultra violeta

WAO – Wet Air Oxidation

## LISTA DE ESPÉCIES QUÍMICAS

•HO<sub>2</sub> – Radical perhidroxil  
•OH – Radial Hidroxila  
•PhO – Radical fenoxil  
•PhOO – Radical Fenoxilperoxil  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH –Fenol  
CH<sub>4</sub> – Metano  
CO – Monóxido de Carbono  
CO<sub>2</sub> – Dióxido de Carbono  
CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> – Carbonato  
Cr<sup>IV</sup> – Cátion de Cromo  
Fe<sup>2+</sup> - Cátion de Ferro  
H<sup>+</sup> - Cátion de Hidrogênio  
H• – Radical de Hidrogênio  
H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Ácido Carbônico  
H<sub>2</sub>O – Água  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Peróxido de Hidrogênio  
HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Carbonato de Hidrogênio  
KOH – Hidróxido de Potássio  
O• – Radical de Oxigênio  
O<sub>2</sub> – Gás oxigênio  
O<sub>3</sub> – Ozônio  
OH – Grupamento hidroxila  
PhOOH – Fenoxilhidroperoxil  
TiO<sub>2</sub> – Dióxido de Titânio



## **NOMENCLATURA**

A, B, C – Grupos de compostos orgânicos no modelo cinético generalizado Li et al.

$C_{ph}$  – Concentração do fenol no tempo t (mg/L)

$C_{pho}$  - Concentração inicial do fenol (mg/L)

$E_o$  – Potencial Padrão de Redução (V)

E – Excesso de AR (%)

$k_o$  – Constante de velocidade de ordem zero referente ao tempo de indução (mg/L.s)

$k_1$  – Constante de velocidade de ordem um referente ao período de reação rápida ( $s^{-1}$ )

$Q_{AR}$  – Vazão de AR ( $m^3/h$ )

$Q_{GN}$  – Vazão do Combustível (Gás Natural) ( $m^3/h$ )

$Q_L$  – Vazão do Efluente Líquido (L/h)

R – Razão Estequiométrica Molar fenol/ $H_2O_2$  (Adimensional)

t – Tempo operacional (min)

## **1. INTRODUÇÃO**

As indústrias do petróleo e petroquímicas atuam de forma relevante no desenvolvimento mundial. A sua grandiosidade vai muito além da sua presença imprescindível nos setores de transporte e geração de energia. As pesquisas realizadas nas áreas da extração, processamento, refino, desenvolvimento de novos produtos, entre outras, contribuem para o aperfeiçoamento e descobertas de novas tecnologias que são incorporadas por todos os segmentos da sociedade. Na geração de postos de trabalho é de longe uma das indústrias que mais empregam no mundo, bem como responsável pela fabricação de uma imensa gama de produtos, os quais, por sua vez constituem a matéria prima que serve de base para os mais diferentes setores industriais. Em contrapartida as atividades desenvolvidas por estas indústrias, produzem uma enorme quantidade de efluentes tóxicos perigosos e de difícil degradação que podem vir a contaminar o meio ambiente causando impactos significativos no ar, solo, corpos hídricos e conseqüentemente, tornam-se uma questão de saúde pública.

O volume de água utilizada por barril de óleo cru, durante o processo de refino do petróleo, é em média de 246 a 340 L (ALVA-ARGÁEZ et al., 2007). A quantidade de água residual gerada é de aproximadamente 0,4 a 1,6 vezes o volume de óleo processado (FICA-PIRAS, 2000). Nestes processos são formadas misturas de substâncias orgânicas e inorgânicas, potencialmente perigosas e poluidoras dos corpos hídricos, algumas destas contendo compostos de difícil degradação (WIECZOREK et al., 2005).

Freqüentemente as correntes de efluentes industriais são contaminadas por substâncias orgânicas perigosas como o fenol e intermediários aromáticos dentre outros componentes orgânicos halogenados ou voláteis (HARMANKAYA & GÜNDÜZ,

1998). Devido a sua toxicidade, estes contaminantes, quando presentes em ambientes aquáticos, mesmo em níveis de ppm, afetam significativamente as propriedades organolépticas da água (ZHOU et., 1997; GUERRA, 2001).

A resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), nº 357 de 2005, define o teor de 0,5 mg/L de fenóis totais, expresso como  $C_6H_5OH$ , como padrão de lançamento para efluentes industriais.

A grande quantidade e variedade desses compostos orgânicos tóxicos, junto ao efeito combinado das mudanças nas características do afluente (vazão e concentração de poluentes), fazem das estações de tratamento sistemas bastantes complexos (LIMA, 1996).

Várias tecnologias estão sendo usadas e estudadas para o tratamento de efluentes líquidos industriais, sendo os processos biológicos, químicos e físicos os três principais grupos. Geralmente, utiliza-se um consórcio desses processos para se obter melhores resultados. Há de se ter cuidado para que o problema não seja agravado, isto é, os intermediários formados durante a degradação do poluente sejam também tóxicos tão quanto ou mais que os seus precursores. A eficiência dos processos biológicos em destruir substâncias orgânicas pode chegar a 97% (BENALI et al., 2000). Porém, a eficiência destes processos pode ser afetada por certos fatores como a concentração da matéria orgânica e a temperatura (PINTAR & LEVEC, 1992). Os processos físicos apresentam desvantagens com relação à seletividade no tratamento de efluentes líquidos, além de requererem estocagem e disposição dos contaminantes removidos. O volume de líquido a ser tratado nos processos químicos convencionais, frequentemente é um fator limitante para o uso destes no tratamento de efluentes (BENALI et al, 2000).

Muitos fatores, tais como: volumes de afluentes, composição das águas, localização do campo e os limites da legislação ambiental vigente podem definir quais os métodos de tratamento dos efluentes a ser empregados. As tecnologias de tratamento, para serem viáveis, devem apresentar um baixo custo operacional e uma elevada eficiência (OLIVEIRA & OLIVEIRA, 2000).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA), nos últimos 20 anos têm se destacado devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos e custo operacional baixo (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Os processos oxidativos avançados vêm se destacando atualmente frente às técnicas convencionais como uma alternativa de degradação de compostos tóxicos de difícil oxidação. Estes processos são apontados como técnicas especiais de oxidação, promissoras e que envolvem geralmente baixas temperaturas e pressões (ANDREOZZI et al., 1999).

Os POA se baseiam na geração de radicais livres hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ), que possuem um elevado potencial de oxidação e são pouco seletivos. Estes radicais reagem com as moléculas orgânicas de modo rápido, resultando na formação de radicais orgânicos, os quais por sua vez, reagem com oxigênio, iniciando uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tais como, dióxido de carbono e água (TIBURTIUS et al., 2004).

Dentre os processos oxidativos avançados existentes um vem se destacando por caracterizar-se como um processo de despoluição eficiente sem possuir, entanto, as desvantagens dos processos convencionalmente usados no tratamento de efluentes líquidos. Trata-se da tecnologia de Tratamento Térmico por Contato Direto (DiCTT - Direct Contact Thermal Treatment) (BENALI et al., 2000; BENALI & GUY, 2007). O princípio dessa tecnologia baseia-se no uso dos radicais livres ( $\text{HO}\bullet$ ) produzidos durante

a formação da chama na combustão do gás natural os quais através do contato direto com a corrente de líquido contaminado degradam os poluentes orgânicos em fase aquosa pelo processo de oxidação química. A tecnologia DiCTT tem se mostrado uma alternativa promissora, tecnicamente viável e de baixo custo quando comparada a outras tecnologias para o tratamento de efluentes de compostos orgânicos tóxicos principalmente o fenol (BENALI et al., 2000).

O presente trabalho tem como objetivo geral a avaliação e a otimização das condições operacionais do processo de tratamento utilizando a tecnologia DiCTT, sendo estudados os seguintes efeitos: vazão do combustível (gás natural), razão combustível/comburente (excesso de AR), razão molar fenol/peróxido de hidrogênio e temperatura inicial do efluente líquido sobre a degradação do fenol, redução da carga orgânica do efluente e a eficiência do processo DiCTT. A oxidação do fenol foi realizada em um reator cilíndrico alimentado por uma corrente de gás natural e uma corrente de AR. Foram ainda identificados e quantificados com uso da cromatografia líquida, intermediários refratários formados (hidroquinona, catecol e parabenzoquinona), bem como a quantificação da redução da carga orgânica em termos de carbono orgânico total (COT) com uso do Analisador de Carbono Orgânico Total e medição do potencial hidrogeniônico do meio reacional. Uma modelagem empírica dos resultados obtidos em condições otimizadas de degradação do fenol e conversão do COT foi proposta, visando o melhoramento contínuo da tecnologia DiCTT, para trabalhos futuros.

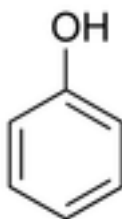
## **2. REVISÃO DA LITERATURA**

Neste capítulo abordaremos os aspectos teóricos que tangem o fenol e o gás natural, tais como, suas propriedades, aplicações, ocorrência e sua potencialidade de risco ao meio ambiente.

### **2.1. Aspectos Teóricos**

#### **2.1.1. Fenol**

O fenol é uma massa cristalina incolor ou ligeiramente amarelo-rósea com forte odor característico. Cáustico, tóxico, solúvel em água e em solventes orgânicos como éter, álcool e acetona. Também conhecido como ácido fênico, ácido carbólico ou hidroxibenzeno é um composto derivado de hidrocarbonetos aromáticos, pela substituição de um átomo de hidrogênio por um grupamento hidroxila (OH), (ver Figura 1), (dicionarioinformal, 2010). O fenol é utilizado na produção de resinas fenólicas, intermediários têxteis, intermediários orgânicos, tensoativos, defensivos agrícolas e taninos sintéticos. Devido a sua grande solubilidade em água, o fenol constitui-se em um sério contaminante para o meio ambiente (MISHRA et al., 1995)



**Figura 1** – Molécula do Fenol (WIKIPEDIA, 2009).

O fenol e seus derivados são prejudiciais à saúde humana, são carcinogênicos e tóxicos, causando necrose, problemas digestivos, danos ao fígado e aos rins. Quando presentes em água, eles são altamente perigosos à vida aquática, podendo causar odor

desagradável, mesmo em baixas concentrações (U.S.EPA, 2007; CHEN et al., 2004; TOR et al., 2006).

A presença destes compostos afeta os sistemas nervoso e circulatório, reduzindo o crescimento das células sanguíneas, mesmo em doses subletais (ZHOU & FANG, 1997; GUERRA, 2001). O fenol produz sabor na água mesmo em concentrações extremamente baixas (0,002 mg/L). A presença de fenóis em altas concentrações podem causar perturbação, e serem tóxicas às bactérias utilizadas nos processos de lodos ativados (MISHRA et al., 1995).

Geralmente nos efluentes industriais são encontrados mais que um tipo de poluente fenólico, sendo freqüentemente os mais tóxicos, aqueles de estruturas mais complexas que a molécula de fenol (ZHOU & FANG, 1997).

### **2.1.2. Gás Natural**

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves e outros compostos químicos, encontrada em reservatórios naturais subterrâneos em fase gasosa ou em solução com o petróleo (PINHEIRO, 1996). É um gás de origem fóssil, inodoro, incolor, não tóxico, mais leve que o ar, resultado da decomposição da matéria orgânica fóssil no interior da Terra (AMBIENTEBRASIL, 2009). O metano ( $\text{CH}_4$ ) é o principal componente do gás natural, sendo encontrados também o etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) e compostos parafínicos mais pesados, os quais, presentes em pequenas quantidades (PINHEIRO, 1996).

O gás natural é aplicado principalmente como combustível na indústria, no comércio, domicílios e residências, e na recuperação secundária de petróleo em campos petrolíferos. Como matéria-prima, é utilizado na indústria petroquímica (plásticos,

tintas, fibras sintéticas e borracha) e de fertilizantes (uréia, amônia e seus derivados), e na indústria siderúrgica para redução do minério de ferro (GASNET, 2009).

É utilizado na área de transportes em ônibus e automóveis, como substituinte do óleo diesel, gasolina e do álcool, (AMBIENTEBRASIL, 2009).

Abaixo na Tabela 1, tem-se a composição média do gás natural comercializado em Pernambuco.

Tabela 1- Composição do gás natural.

Componente	Fração Molar (%)
Metano	89,0
Etano	8,0
Propano	0,3
Nitrogênio	1,5
CO <sub>2</sub>	1,2

Fonte: COPERGÁS, 2008.

A reação completa do metano com o oxigênio produz CO<sub>2</sub> e água. Esta reação é muito rápida e exotérmica. A reação global de combustão do metano com o oxigênio é apresentada na equação 1:



O mecanismo que envolve a combustão do metano é bastante complexo e conta com mais de 200 etapas, durante as quais, compostos intermediários como os radicais livres (O•, H• e •OH) são formados. Nem todas as etapas são importantes, podendo algumas delas ser inteiramente desprezadas e o número de combinações possíveis, limitado, dado que as reações não são muito compatíveis. Dividindo-se a chama em várias partes, pode-se fazer uma primeira seleção de reações.

A chama do metano pode ser dividida em três zonas: (1) uma zona de pré-aquecimento que se estende desde a parede fria do reator até a chama visível; (2) uma



zona de reação representada pela chama visível; (3) uma zona de recombinação onde há excesso de radicais livres  $H^\bullet$ ,  $O^\bullet$ ,  $OH^\bullet$ , criados na segunda zona e que são destruídos pelas reações de recombinação.

As principais reações que ocorrem na chama do metano são as seguintes:



As reações na chama podem ser divididas em dois grupos. O primeiro grupo, reações (02) a (11), compreende as reações de conversão do metano em CO. O segundo, grupo compreende as reações de oxidação do CO em CO<sub>2</sub>, reações de (12) a (15).

## **2.2. Principais Processos de Tratamento de Efluentes Líquidos**

A busca pela melhoria dos processos de tratamento de efluentes existentes faz surgir novas demandas para o desenvolvimento de tecnologias limpas, com intuito de encontrar alternativas que permitam, não somente a remoção das substâncias contaminadas, mas sim, a sua completa mineralização (FREIRE et al., 2000).

As principais tecnologias convencionais empregadas na oxidação de compostos orgânicos presentes em efluentes industriais são apresentadas na Figura 2. Uma combinação destes processos é geralmente utilizada.

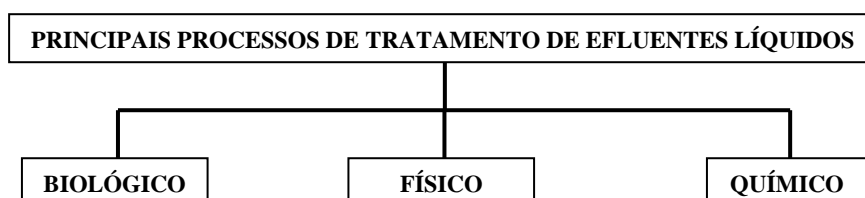


Figura 2 – Principais processos de tratamento de efluentes líquidos industriais.

### **2.2.1. Processos Físicos**

Nos processos físicos as substâncias contaminantes presentes nos efluentes industriais são removidas por transferência de fase, não sendo degradadas ou eliminadas (FREIRE et al, 2000). Estes processos requerem estocagem dos contaminantes eliminados e não são seletivos no tratamento de águas residuais (BENALI & GUY, 2007). Para evitar a evaporação do efluente, a extração deve ser conduzida a baixas temperaturas. Entretanto, o custo operacional torna-se inviável, quando as águas residuais contaminadas com fenóis apresentam baixas concentrações de soluto, dificultando assim sua aplicação, devido às utilidades requeridas, (WANKAT, 1988).

### **2.2.2. Processos Biológicos**

Os processos biológicos mais comuns podem ser divididos em aeróbios e anaeróbios. Em processos aeróbios, tais como o lodo ativado, os microorganismos presentes consomem a matéria orgânica e utilizam o oxigênio molecular como aceptor de elétrons levando a formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Na ausência do oxigênio molecular, algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio são utilizadas como aceptores de elétrons, conduzindo a formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ . A eficiência destes processos biológicos

em destruir compostos orgânicos pode ser alta (90 % a 95 %). Entretanto, certos fatores tais como: elevada concentração da matéria orgânica (acima de 500 mg/L), baixa concentração (abaixo de 5 mg/L) e baixa temperatura (abaixo de 10 °C), pode afetar a sua eficiência (BENALI & GUY, 2007). Quando comparado a outros processos, o tratamento biológico de esgoto doméstico, no qual, a matéria orgânica é oxidada por microorganismos, apresenta uma alta eficiência a um custo baixíssimo (JARDIM & CANELA, 2004).

### **2.2.3. Processos Químicos**

Muitas moléculas presentes nos efluentes não são biodegradáveis, ou seja, não são decompostas pelos microorganismos. Além disso, substâncias tóxicas aos microorganismos podem estar presentes nestes efluentes, inviabilizando este tipo de processo. Os processos de oxidação química de compostos orgânicos promovem a conversão destes compostos em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O na ausência de microorganismos. Os compostos originais podem ser parcialmente oxidados a substâncias biodegradáveis, tais como: alcoóis, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Este processo de oxidação pode aumentar a biodegradabilidade ou toxicidade de certos efluentes, sendo estes encaminhados para outros tratamentos, como o biológico, por exemplo.

### **2.2.4. Processos Oxidativos Avançados**

Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados vem se destacando como uma tecnologia alternativa ao tratamento de várias matrizes ambientais. A grande vantagem desses processos é que o contaminante é degradado através de uma série de reações químicas e não simplesmente transferido de uma fase para outra (HIGARASHI et al., 2000).

Esses processos se baseiam na geração de radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ), que reagem com praticamente todas as classes de compostos orgânicos (BIDGA, 1995; RODRIGUEZ et al., 2003; AL-MONANI, 2003). Estes radicais podem atacar anéis aromáticos em posições ocupadas por grupo de halogênios, gerando fenóis substituídos. A combinação de um forte oxidante, como o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), catalisadores, como íons de metais de transição ou fotocatalisadores, e irradiação, como ultravioleta (UV), ultra-som (US), ou feixe de elétrons, é utilizada na maioria dos processos oxidativos avançados (HUANG et al., 1993).

As reações que envolvem o  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{O}_3$ , como agentes oxidantes, são, geralmente, termodinamicamente espontâneas, entretanto, são cineticamente lentas. Na presença de radicais livres altamente oxidantes como o radical hidroxila,  $\bullet\text{OH}$ , podem ser obtidas taxas de reação várias vezes mais rápidas do que as encontradas com oxidantes químicos convencionais (RAJESHWAR & IBANEZ, 1997). Segundo Teixeira e Jardim (2004), esses processos são limpos e não seletivos, pois degradam diversos compostos, independentemente da presença de outros, podendo ser aplicados tanto na fase líquida, gasosa ou adsorvidos em matrizes sólidas, para a degradação de compostos orgânicos.

Os processos oxidativos avançados (POA) parecem ser um campo promissor de estudo, isso porque os componentes orgânicos que são termodinamicamente instáveis para a oxidação são eliminados e não transferidos de uma fase a outra. Os critérios de seleção para tratamento de efluentes líquidos por recuperação ou por destruição dos poluentes orgânicos são principalmente: taxa de fluxo da corrente do contaminante, composição química do resíduo líquido, concentração de poluentes orgânicos e limitações do processo de produção (BENALI et al., 2000).

Como mostrado na Tabela 2, o radical  $\bullet\text{OH}$  possui um elevado potencial de redução, perdendo apenas para o flúor e superando o permanganato, o Cr (VI), o  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Tabela 2 - Potencial-padrão de redução de várias substâncias.

Espécie	Potencial – padrão de redução (V)
Flúor, $\text{F}_2$	+3,66
$\bullet\text{OH}$	+2,77
Oxigênio nascente, $\text{O}$	+2,42
Ozônio, $\text{O}_3$	+2,07
Peróxido de hidrogênio, $\text{H}_2\text{O}_2$	+1,77
Permanganato, $\text{MnO}_4^-$	+1,67
Hipoclorito, $\text{ClO}_4^-$	+1,43
Cloro, $\text{Cl}_2$	+1,36
Cr (VI)	+1,33
Oxigênio, $\text{O}_2$	+1,23

Fonte: Lima, 1998; Rajeshwar e Ibanez, 1997.

Os processos oxidativos avançados dividem-se em sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos, com geração de radicais hidroxila, com ou sem radiação ultravioleta, conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

HOMOGÊNEOS		HETEROGÊNEOS	
Com radiação	Sem radiação	Com radiação	Sem radiação
$\text{O}_3/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$	Eletro-Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{OH}^-$	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	-
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Reagente Fenton)	-	-
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ (Foto-Fenton)	-	-	-

Fonte: Higarashi et al., 2000.

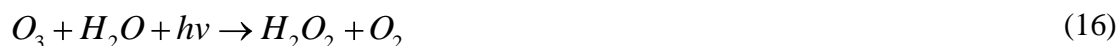
### **2.2.4.1. Processos homogêneos**

A característica dos processos homogêneos ou pseudo-homogêneos é a sua ocorrência em uma única fase. Para a geração de radicais  $\bullet\text{OH}$  utilizam-se o ozônio, peróxido de hidrogênio e o reagente de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ ), na presença ou na ausência de luz.

#### **➤ Ozônio**

Segundo Kunz et al. (2002), o ozônio é um poderoso agente oxidante que pode ser utilizado na degradação de compostos orgânicos através de mecanismo direto (reação nucleofílica ou cicloadição) ou indireto, mediado por radical hidroxila formado pela decomposição do ozônio.

Os processos que utilizam o ozônio, além de degradar as moléculas contaminantes, possui um alto poder de desinfecção, eliminando os microorganismos presentes, sejam eles patogênicos ou não, por isso tais processos têm sido muito estudados para o tratamento de efluentes industriais e águas potáveis. A reação do ozônio pode ocorrer de modo indireto através da formação radicais (ver equações 16 e 17). O radical hidroxila, é o principal radical formado e apresenta a capacidade de reagir com os compostos orgânicos 1 milhão a 1 bilhão de vezes mais rápido que o ozônio (DOMÉNECH et al., 2001).



A adição do peróxido de hidrogênio melhora sensivelmente o desempenho deste processo, devido ao aumento da formação de radicais hidroxilas. A grande desvantagem

deste método é a baixa solubilidade do ozônio gasoso na fase líquida, o que dificulta a sua transferência.

### ➤ **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

O peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) é uma substância bastante versátil, podendo ser utilizado para as mais variadas finalidades, devido ao seu caráter seletivo sob determinadas condições. O peróxido de hidrogênio pode ser utilizado (controlando-se fatores como temperatura, concentração, tempo de reação, adição ou não de catalisadores etc.) para oxidar um determinado oxidante mesmo na presença de outro, ou ainda originar diferentes produtos de oxidação para uma mesma espécie oxidável. Há pelo menos 20 anos, utiliza-se o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de águas, esgotos e efluentes industriais, em países desenvolvidos (MATTOS *et al.*, 2003).

O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> quando utilizado sozinho geralmente não alcança bons resultados, entretanto, quando associado à radiação ultravioleta e/ou um catalisador torna-se um excelente oxidante. A taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxilas bem como depende da matéria orgânica presente e da quantidade de oxidante adicionada ao sistema, sendo estas apontadas como desvantagens da utilização do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### ➤ **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV**

O mecanismo de formação dos radicais hidroxilas mais aceito é o da fotólise, ou seja, a ruptura da ligação O-O pela luz ultravioleta, formando radicais hidroxilas, como mostra a Equação (18):



A faixa de comprimento de onda de luz UV utilizada na dissociação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  de é de 200-280 nm, sendo mais comum a utilização de lâmpadas de mercúrio que emitem um comprimento de onda de 254 nm (BALI, 2004).

Stepnowsk *et al.* (2002) e Juang *et al.* (1997), relatam a degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes de indústrias petroquímicas utilizando o peróxido de hidrogênio com auxílio da radiação ultravioleta. Segundo, Chen *et al.*, (2003), o sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  pode ser aplicado no tratamento de contaminantes orgânicos variando de ppb até ppm, convertendo-os em compostos inorgânicos inócuos.

No entanto, a eficiência do processo de peroxidação assistida pode ter uma redução devido à presença de íons sequestrantes, isto é, espécies que podem capturar radicais hidroxilas, fotoquimicamente produzidos. Os íons carbonatos, cloretos, sulfatos são importantes representantes deste fenômeno (WISZNIOWSKI *et al.*, 2004).

#### ➤ $\text{H}_2\text{O}_2$ / Fe / UV (Foto-Fenton)

O Sistema Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) corresponde a um processo físico-químico que se vale da reação entre um sal ferroso e peróxido de hidrogênio, em meio ácido, que leva à formação de radicais hidroxila. Desta forma, o processo, representado pela Equação 19, corresponde a uma reação redox que leva à geração de um mol de radical hidroxila para cada mol de peróxido de hidrogênio que participe da reação. A cinética desta reação é favorecida, tendo uma constante  $k = 76 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , à 30 °C e pH 3,0 (GOZZO, 2001; PACHECO, 2004).





O reagente de Fenton tem sido estudado no tratamento de efluentes contendo petróleo. O radical hidroxila, forte oxidante não específico, é formado pela decomposição do peróxido de hidrogênio, e sob taxas superficiais controladas, reage com os compostos orgânicos em suas vizinhanças (KONG *et al.*, 1998).

No processo Foto-Fenton, combina-se a aplicação da radiação UV a uma reação de Fenton. A produção de radicais  $\bullet\text{OH}$ , é acelerada pela fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o que contribui para alcançar uma maior eficiência (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Esse processo pode aumentar a eficiência de degradação dos compostos orgânicos, devido à contínua regeneração do ferro (II) via foto-redução do ferro (III) (ver a Equação 20).



#### **2.2.4.2. Processos heterogêneos**

##### **➤Fotocatálise heterogênea**

Nos processos oxidativos avançados heterogêneos, dentre os vários semicondutores que têm sido utilizados como catalisadores, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), tem demonstrado ser o mais adequado pela sua eficiência, estabilidade, atoxicidade e insolubilidade em água (PERCHERANCIER *et al.*, 1995).

O semicondutor  $\text{TiO}_2$  tem sido amplamente utilizado na fotocatalise heterogênea, para a descontaminação ambiental e o tratamento de efluentes líquidos e/ou gasosos. O mecanismo de ação é baseado na absorção pelo  $\text{TiO}_2$  de fótons de energia suficiente para que o elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução do semicondutor ( $E_{\text{abs}} \geq E_{\text{band-gap}}$ ), gerando sítios oxidantes (lacunas) na banda de valência. Estas lacunas possuem potenciais capazes de oxidar a água adsorvida

na superfície do semicondutor a radicais hidroxilas, que por sua vez desencadeiam as reações de oxidação que resultam na destruição dos compostos orgânicos presentes no meio. Os elétrons promovidos para a banda de condução podem migrar para a superfície do catalisador gerando sítios redutores capazes de reduzir o oxigênio a radicais superóxidos (PERNYESZI & DÉKÁNY, 2004).

### ➤ **Oxidação Úmida (WAO)**

Uma técnica que tem sido utilizada no tratamento de efluentes de resíduos orgânicos perigosos, com sucesso é a oxidação úmida, em especial quando estes efluentes se encontram muito diluídos para a incineração, tóxicos ou de difícil degradação para os processos biológicos convencionais (LUNA, 2000; BAILLOD et al. 1985). A Oxidação Úmida (WAO) começou a ser aplicada comercialmente a partir do final da década de 1950, desenvolvida por Zimmerman e Diddams (ZIMMERMANN, 1958). No processo de oxidação úmida o oxigênio (puro ou proveniente do ar), é injetado na fase líquida, para oxidar substâncias nela presentes. Ela ocorre na fase líquida sob pressões e temperaturas elevadas para aumentar, a solubilidade do oxigênio e a velocidade de reação, respectivamente. A rigor, uma combustão é onde a matéria orgânica presente é transformada em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (MIGUÉLES et al., 1997; DEBLELLEFONTAINE et al., 1999). O sistema pode ser retroalimentado, pelo conteúdo energético liberado durante a oxidação, mantendo-o funcionando e com ganho de energia, dependendo da carga orgânica presente (LUNA, 2000). A WAO conduz a formação de sais inorgânicos, compostos biodegradáveis simples ou a completa oxidação formando  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (MIGUÉLEZ et al., 1997; FU et al, 2005; LUNA, 2000). Recentemente, a WAO tem sido combinada com outros métodos com a utilização de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  e ultra-som para aumentar a taxa de oxidação (ANDREOZZI et al., 1999). A degradação parcial é aceita se o produto final for inócuo (GÁLVEZ et al., 2001).

### **3. TRATAMENTO TÉRMICO DE CONTATO DIRETO (DiCTT)**

#### **3.1. Princípio da tecnologia DiCTT**

Esta tecnologia foi desenvolvida originalmente no Centre de la Technologie de L'Energie de CANMET-Varenes (Canadá), denominada "Direct Contact Thermal Treatment - DiCTT" ou Tratamento Térmico de Contato Direto baseia-se no contato direto entre o efluente contaminado e a chama de combustão do gás natural, o qual encontra-se disponível, em refinarias de petróleo, plantas petroquímicas, plataformas petrolíferas, ou simplesmente os transportados por canalizações. A injeção tangencial da fase líquida com seu percurso ao longo da ranhura helicoidal na parede do reator constitui o modo de alimentação dos efluentes orgânicos, evitando ao mesmo tempo em que o processo se torne de incineração (BENALI & GUY, 2007). O esquema sucinto do reator é ilustrado na Figura 3. O fluxo helicoidal permite um melhor contato entre o efluente líquido e os radicais livres da chama e aumenta o tempo de residência do efluente no reator. A temperatura elevada da chama contribui para o aumento da performance de oxidação dos radicais livres, bem como favorece que o processo de oxidação se realize completamente, na fase líquida, através do excesso de oxigênio presente na chama (BENALI et al., 2000).

A geração de radicais livres  $\bullet\text{OH}$  na fase gasosa a partir da combustão do gás natural e a injeção tangencial da fase líquida orgânica caracterizam a originalidade do processo DiCTT em comparação aos processos de oxidação avançada convencionais já existentes.

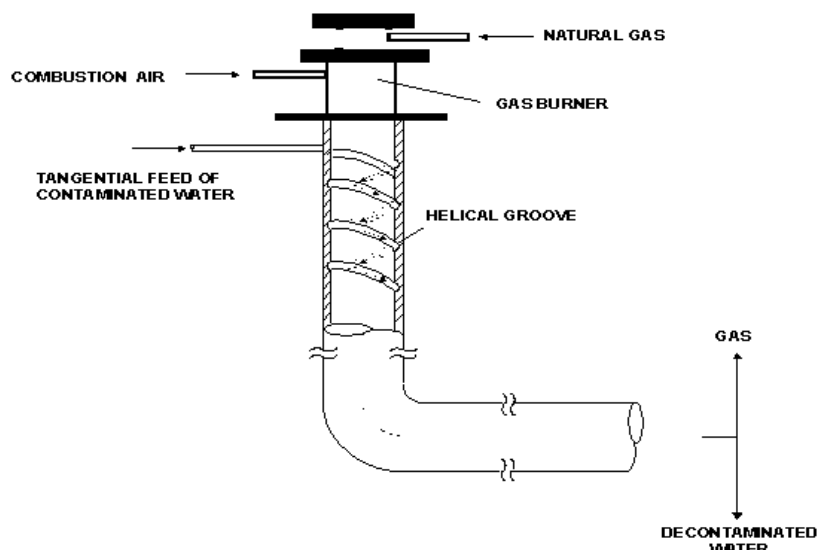


Figura 3 – Esquema do reator ressaltando a injeção tangencial da fase líquida com seu percurso helicoidal ao longo da ranhura (BENALI E GUY, 2007).

Benali et al. (2000), demonstraram a operacionalidade da oxidação termoquímica de águas residuais contaminadas pelo fenol, isopropanol e misturas complexas de acetona, fenol e tolueno, em concentrações variando de 180 a 82.000 ppm. O consumo energético específico médio do processo proposto, baseado no método de tratamento térmico com contato direto “Direct Contact Thermal Treatment - DiCTT”, como uma alternativa promissora para tratamento de efluentes líquidos industriais é da ordem de 1kW.h/L. A disposição vertical do reator e o uso de gás natural como fonte de radicais livres fazem da realização deste protótipo um excelente candidato para processos de tratamento de águas oleosas, em particular em plataformas petrolíferas onde o espaço físico é reduzido e o gás natural residual disponível. O tratamento térmico com contato direto tem se mostrado ser de fácil operação, baixo custo e competitivo, sendo uma alternativa aos processos físicos, químicos e biológicos já existentes (BENALI & GUY, 2007).

O DiCTT apresenta custos de capital e operacional sensivelmente mais baixos que os apresentados pelas WAO (Wet Air Oxidation) tradicionais e pelo EPO (Eletric Plasma Oxidation). Em termos comparativos estes custos são 2,5 menores que as da

WAO e 4,1 que os do EPO. A Tabela 4 mostra um comparativo entre o processo DiCTT e suas principais tecnologias concorrentes, atualmente disponíveis (BENALI et al., 2000).

Tabela 4 - Comparativo entre DiCTT e as principais tecnologias concorrentes.

<b>Tecnologia</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Custo operacional (\$/ano)<sup>1</sup></b>	<b>Custo Capital (\$/ano)<sup>1</sup></b>
<b>DiCTT</b>	<b>Alta compactação, fácil operação, pressão atmosférica, baixo custo</b>	<b>Processo novo</b>	<b>60.000</b>	<b>138.000</b>
<b>WAO tradicional</b>	<b>Tecnologia bastante conhecida</b>	<b>Pressões altas, custo elevado</b>	<b>136.000</b>	<b>390.000</b>
<b>Eletric plasma oxidation (EPO)</b>	<b>Tecnologia bastante conhecida</b>	<b>Custo muito alto</b>	<b>250.000</b>	<b>550.000</b>
<b>Processo Fotoquímico</b>	<b>Fácil operação</b>	<b>Apenas em pequena escala</b>		
<b>Diluição e tratamento Biológico</b>	<b>Baixo custo</b>	<b>Dentro de condições específicas</b>		

<sup>1</sup> – em dólares canadenses.  
 Benali et al., 2000.

### **3.2. Considerações sobre o Mecanismo de Oxidação do Fenol**

Considera-se que, geralmente, as duas etapas que controlam o processo completo de oxidação dos componentes orgânicos em fase aquosa são a transferência de massa do oxigênio molecular e dos radicais livres da fase gasosa à fase líquida e a reação entre o oxigênio dissolvido e os componentes orgânicos.

Benali et al. (2000), verificaram em seus experimentos que a oxidação do fenol em fase aquosa segue um mecanismo de radical-livre. Conseqüentemente, a taxa de reação é inicialmente lenta, período de indução, seguido de um segundo período caracterizado por uma reação rápida durante a qual ocorre a maior parte da degradação do fenol. Durante o período de indução, as reações iniciais aumentam gradualmente a concentração dos radicais livres até que a propagação se torna a etapa controladora. Sob

altas temperaturas, na fase aquosa, o oxigênio participa da reação química de forma complexa. Há formação de radicais  $\bullet\text{O}$  que podem reagir com o oxigênio e a água dando o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e o ozônio ( $\text{O}_3$ ). Temperaturas elevadas promovem a ruptura das ligações O-H, decomposição da cadeia do fenol, conduzindo a formação do radical fenil, na sequência, ocorre à formação de aromáticos intermediários instáveis até a total ruptura do anel aromático (BENALI et al., 2000).

Conforme o fenol vai sendo oxidado, o monóxido de carbono é produzido. O dióxido de carbono é formado freqüentemente com um substancial acréscimo na concentração do monóxido de carbono acompanhado pelo rápido aumento da temperatura. A formação destes óxidos de carbono é precedida em particular pela formação de alifáticos intermediários incluindo os aldeídos e ácidos carboxílicos, principalmente o ácido oxálico (BENALI & GUY, 2007). A Figura 4 ilustra as principais etapas envolvidas no mecanismo de oxidação do fenol (BENALI et al., 2000).

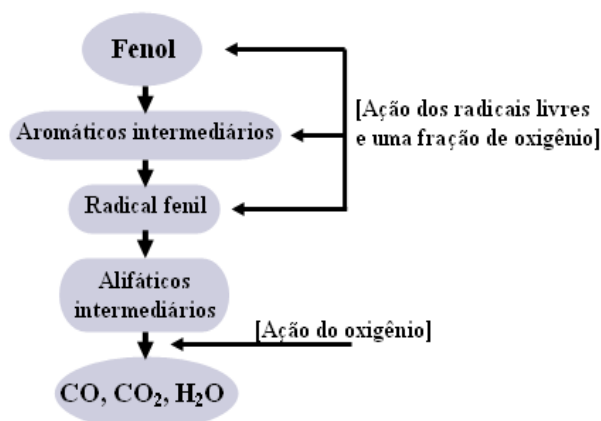


Figura 4 - Etapas envolvidas no mecanismo de oxidação do fenol (BENALI et al, 2000).

### **3.3. Mecanismo de Oxidação do Fenol via Radicais Livres nas Reações Intermediárias**

Nesta fase, a maior parte de fenóis que é oxidada através da propagação deste radical, reage com o oxigênio para formar quinonas e hidroquinonas (JOSCHEK & MILLER, 1966). Além disso, a oxidação de quinonas leva a formação de ácidos de

baixo peso molecular e  $\text{CO}_2$  como produtos finais. Portanto, a taxa de degradação de fenol depende da concentração de oxigênio na fase aquosa até a formação de monóxido de carbono (EMANUEL et al., 1967). O dióxido de carbono é formado logo em seguida acompanhado pelo rápido aumento da temperatura.

Na oxidação inicial de fenol ocorre a formação de radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ), fenoxilperoxil ( $\bullet\text{PhOO}$ ), fenoxilhidroperoxil ( $\text{PhOOH}$ ), fenoxil ( $\bullet\text{PhO}$ ) e perhidroxil ( $\bullet\text{HO}_2$ ), tendo este último um papel menos significativo no processo (RIVAS et al., 1998). No final do período de indução, tempo obtido para estabelecer uma concentração mínima de radicais para a oxidação do fenol, ocorre o início de uma rápida reação de degradação deste composto na fase aquosa. Nos processos de oxidação úmida (WAO) costuma-se adicionar o peróxido de hidrogênio para decompor a ligação química oxigênio/oxigênio ( $\text{O}-\text{O}$ ) através da cisão molecular e assim resultar na geração de dois radicais hidroxilas, os quais auxiliam na degradação de compostos fenólicos. A influência dos radicais livres de oxigênio ( $\bullet\text{O}$ ) é limitada pela solubilidade do  $\text{O}_2$  em água. Estas quatro espécies:  $\bullet\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  são capazes de iniciar o período de indução do fenol. Em elevadas temperaturas e na presença de água, o oxigênio assume três diferentes mecanismos: substituição de um átomo de oxigênio no anel aromático para formar fenol dihidrico (quinona), ataque da dupla ligação carbono/carbono ( $\text{C}=\text{C}$ ) para formar grupos carbonila e pode oxidar alcoóis e grupos carbonila para formar ácidos carboxílicos (BENALI & GUY, 2007). Durante esse processo de oxidação úmida, a degradação de fenóis mostra-se bem desenvolvida, porém apresenta a desvantagem da utilização de altas temperaturas e pressões (usualmente entre 400-600K e 0,5-20 MPa) para mineralizar eficientemente os poluentes (MISHRA et al., 1995). A quebra dos anéis intermediários (hidroquinona e catecol) resultantes da oxidação do

fenol apresenta cinética rápida na presença de excesso de oxigênio, mesmo em baixas temperaturas. Devlin e Harris (1984) propuseram em seus ensaios experimentais que os níveis de  $O_2$  decaíam rapidamente em concordância com as taxas de degradação dos compostos aromáticos, devido às altas concentrações de fenol, em temperaturas variando entre 420 e 498 K, próximas ou acima das condições estequiométricas. Estes resultados levaram a demonstrar que a concentração de radicais ( $\bullet O$ ) é o mecanismo dominante para esta faixa de temperatura, em que os anéis intermediários resultantes da oxidação do fenol são degradados. A Figura 5 representa o esquema simplificado dos principais compostos formados durante a degradação do fenol (OCHOA & SANTOS, 1998):

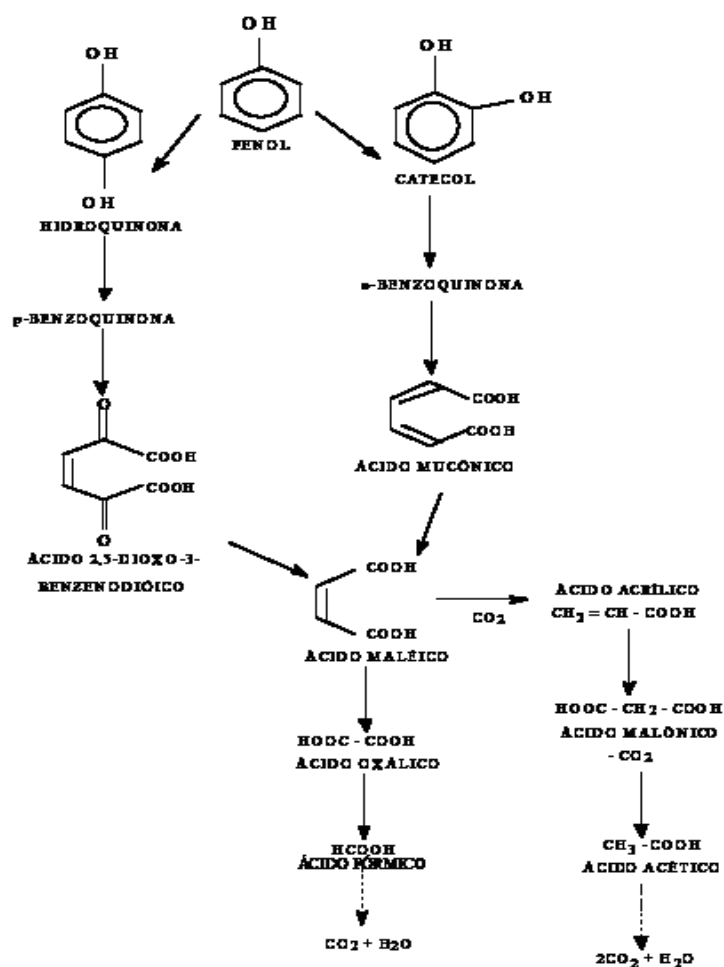
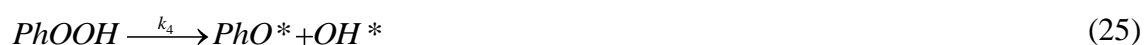


Figura 5 - Esquema do mecanismo simplificado da reação de oxidação do Fenol (OCHOA & SANTOS, 1998).



As Equações 21 a 36 representam diferentes tipos de mecanismo de reações químicas via radical livre que podem ocorrer durante o processo de oxidação de fenol mediante a WAO. Dependendo das condições operacionais do sistema e da natureza dos compostos orgânicos a serem tratados, diversas reações adicionais têm sido incluídas neste mecanismo (RIVAS et al, 1998):



Um modelo cinético generalizado para a oxidação úmida de compostos orgânicos foi proposto por Li et al. (1991), baseando-se no esquema simplificado da reação que envolve a formação e a destruição de intermediários, considerando que a oxidação do fenol segue um mecanismo de radicais livres. Segundo esses autores,

usando três expressões cinéticas, o processo de oxidação úmida pode ser simplificado, de acordo com o seguinte mecanismo reacional (ver equações 37 a 39):



Conforme reportado na literatura, existe a necessidade para se analisar um mecanismo baseado em reações de radicais livres, como ocorre no processo de oxidação úmida. Tufano (1993) propôs um modelo básico para a reação de oxidação do fenol:



Neste modelo, a reação (ver equação 44) pode ser utilizada para representar a ação de outros radicais reativos incluindo o ( $\bullet H$ ,  $\bullet HO_2$ ), etc. De acordo com pesquisas reportadas na literatura, outro método usado na degradação de fenol é a oxidação catalítica na presença de óxidos de metais como catalisadores, o qual pode ocasionar a oxidação do grupo aromático através da ativação da molécula de oxigênio ou da molécula do hidrocarboneto. O oxigênio participa da reação por adsorção na superfície do catalisador. A presença do catalisador torna o ambiente iônico, o qual favorece tanto as reações heterolíticas, como também pode proceder à reação de abertura do anel por um mecanismo de radicais livres (ruptura homolítica). Na oxidação dos aromáticos forma-se uma variedade de intermediários, devido à oxidação parcial. Esses intermediários transformam-se rapidamente em compostos de baixo peso molecular,

sendo os ácidos os mais resistentes a uma oxidação total, até a sua mineralização (OCHOA & SANTOS, 1998).

### **3.4. Influência de alguns parâmetros envolvidos nos processos de degradação do fenol**

A eficiência dos Processos Oxidativos Avançados (POA) na degradação de efluentes industriais contendo derivados aromáticos esta relacionada principalmente à estabilidade dos radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) formados e dos radicais intermediários produzidos durante a reação de oxidação desses efluentes residuais, sendo estes dependentes da natureza dos compostos orgânicos envolvidos, do pH, da pressão e da temperatura.

#### **3.4.1. Reações do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ )**

Os radicais hidroxilas são espécies ativas que reagem com as moléculas orgânicas rapidamente, formando radicais orgânicos, os quais reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem resultar em dióxido de carbono e água (TIBURTIUS & ZAMORA, 2004). Esses radicais oxidam praticamente quase todos os compostos orgânicos, exceto os mais simples como os ácidos oxálicos, maléico e a acetona. Devido ao seu potencial de redução padrão de 2,8 V em meio ácido, são responsáveis pela decomposição de compostos orgânicos residuais, (PERA et al., 2004). As reações na fase aquosa, a qual envolve o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), podem ser classificadas em três diferentes mecanismos: adição da hidroxila, abstração do átomo de hidrogênio e transferência de elétrons (RIVAS et al., 1998). Em compostos orgânicos contendo anel aromático (tais como fenol), a adição do radical hidroxila ocorre mediante a dependência da temperatura, devido à abundância de elétrons  $\pi$  (pi) sobre o anel aromático (HUANG et al, 1993). No processo de WAO, a reação entre fenol e o

radical hidroxila ocorre através do mecanismo de abstração do átomo de hidrogênio mediante temperaturas acima de 450 K (GOPALAN & SAVAGE, 1994).

O método comum usado para produzir radicais livres é: a radiação ultravioleta, catalisadores (tais como  $\text{Fe}^{+2}$ ) na presença de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e a reação de ozônio ( $\text{O}_3$ ) com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Outro meio potencial para gerar radicais livres ( $\bullet\text{OH}$ ) é através da combustão do gás natural (metano) na presença de AR, base conceitual do processo de oxidação termoquímica, sendo este último combinando altas temperaturas e oxidação química baseada principalmente nos agentes oxidantes (tais como  $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{H}$ ,  $\bullet\text{CH}_3$  e  $\bullet\text{CHO}$ ), radicais intermediários do mecanismo elementar da combustão metano – AR (BENALI & GUY, 2007).

### **3.4.2. Influência do pH**

A influência do pH na etapa de degradação do fenol e a formação de seus intermediários instáveis durante o processo de oxidação úmida, têm sido demonstrada em diversos estudos. Isto se deve a formação de compostos orgânicos de baixo peso molecular, (tais como ácido acético e ácido oxálico) por serem os compostos resistentes e refratários do processo. A adição de peróxido de hidrogênio deve ser considerada também, devido aos seus elevados efeitos sobre a geração dos radicais hidroxilas e o fato dos íons ( $\text{H}^+$  e/ou  $\text{OH}_2^-$ ) poderem reagir com alguns intermediários, resultando em uma alteração do mecanismo global da reação (BHARGAVA et al., 2006).

Dados experimentais da literatura referentes à degradação do fenol pelo processo de WAO têm mostrado que ocorre uma elevação de aproximadamente 70 % na produção em ácido acético e acetato de sódio, em meio alcalino ( $\text{pH} > 12$ ), quando comparada com um pH de 6,5 (VAIDYA & MAHAJANI, 2002). Kolaczowski et al. (1997), evidenciaram a importância do pH na velocidade do processo de oxidação

úmida. Esses autores identificaram que para  $\text{pH} < 2$  e  $\text{pH}$  entre 7 e 10, na temperatura de 200 °C e pressão total de 3 MPa, a oxidação do fenol é extremamente reduzida enquanto que para  $\text{pH} 2$  e 7 e  $\text{pH} > 10$ , resultou em uma degradação significativa do composto fenólico. Rivas et al. (1999), relataram em seus experimentos a obtenção de um  $\text{pH}$  entre 2 e 13 durante a adição de peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Eles observaram que as condições mais favoráveis para a oxidação do fenol são obtidas em meio alcalino ( $\text{pH} = 13$ ), ou quando nenhum ácido ou base é adicionado na solução do fenol, mantendo um  $\text{pH}$  entre 4 e 5. Os mesmos pesquisadores observaram que os resultados encontrados em outros trabalhos seguem as mesmas tendências da oxidação do fenol no processo de WAO sem a adição do peróxido de hidrogênio.

A cinética e o mecanismo de oxidação do fenol e substituídos do fenol em soluções alcalinas ( $9,5 < \text{pH} < 13$ ), usando oxigênio como agente oxidante, em temperaturas na faixa de 25 – 80 °C foram publicados na literatura (MISHRA et al., 1995). As ordens de reação com relação ao oxigênio e o substrato foram, respectivamente, 0 e 1 para o fenol e as suas misturas, enquanto os valores de energia de ativação apresentaram-se na faixa de 5,44-54,01 kJ/mol. Os estudos evidenciaram que a taxa de oxidação aumenta com o aumento da alcalinidade e pode ser atribuído a diferentes reatividades com oxigênio das formas de fenol encontradas na fase líquida durante o processo de oxidação, em consequência do aumento da concentração do íon fenolato no meio reacional. Os produtos obtidos no término da reação durante a oxidação foram catecol, hidroquinona e ácidos carboxílicos. As diferentes ordens de reatividade entre os fenóis estudados foram explicadas pelo impedimento estérico dos substituintes na posição orto na estabilização do intermediário, tornando a taxa de

reação do isômero “orto” mais lenta do que na posição do isômero “para” (MISHRA et al., 1995).

### **3.4.3. Influência da pressão e temperatura**

Muitos trabalhos foram conduzidos utilizando elevadas pressões e temperaturas nos processos oxidativos avançados na degradação de compostos orgânicos residuais. Em vista disto, foi observada a importância destes parâmetros nestas reações. Em altas temperaturas e pressões com soluções aquosas, a forma pela qual o oxigênio participa na reação química é complexa. Elevadas temperaturas conduzem a formação de oxigênios radicalares, os quais podem reagir com a água e formar peróxidos de hidrogênio e ozônio, que participam na oxidação dos fenóis (ARAÚJO, 2003). Howard e Harris (1984), estudaram o mecanismo de oxidação de fenol com oxigênio dissolvido em altas temperaturas (150-200°C) e elevadas pressões (> 20,69 MPa). Na presença de água e em altas temperaturas, um átomo de oxigênio pode ser substituído em um composto orgânico aromático para formar, por exemplo, fenóis dihidrícos, como também, o oxigênio pode atacar ligações duplas do átomo carbono/carbono (C=C) e resultar em compostos carbônicos (tais como ácidos carboxílicos). Lin e Call (1996), demonstraram em seus experimentos que em temperaturas e pressão elevadas, 300 °C e 10-133 MPa, respectivamente, o processo de oxidação de fenol não apresenta vantagens, pois contribui para alta corrosão dos equipamentos. Em 1999, Rivas e seus colaboradores, estudaram a oxidação de fenol por WAO. A temperatura avaliada foi de 175 °C, a faixa de pressão entre 2 e 4 MPa, a concentração de fenol mantida em 0,94 g.L<sup>-1</sup> e a concentração de peróxido de hidrogênio fixada em 0,94 g.L<sup>-1</sup>. Os autores evidenciaram que o aumento da temperatura tem um efeito significativo sobre as duas etapas

observadas durante a reação, uma inicial rápida, seguida de uma etapa lenta, sendo esta última influenciada pela pressão parcial de oxigênio.

Diversos estudos têm sido reportados a respeito dos principais fatores que influenciam na cinética global da oxidação úmida do fenol, e, foram observados que um aumento da concentração de oxigênio e temperatura favorece o aumento da velocidade de reação. A concentração do oxigênio é raramente medida na oxidação úmida, embora seu valor seja necessário para quantificar as ordens da velocidade da reação.

A oxidação química de efluentes fenólicos é uma combustão onde a matéria orgânica presente é transformada em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , sendo ocorrida em fase líquida à temperatura e pressão controladas. Pintar e Levec (1992), demonstraram em seus experimentos que a eficiente remoção de poluentes via oxidação úmida necessita de elevadas pressões (0,5-20 MPa) tal como altas temperaturas (150-325 °C). Os autores verificaram que a utilização de catalisadores torna o processo mais eficaz, devido à elevada conversão destes compostos aromáticos à temperatura e pressão significativamente baixas. Devlin e Harris (1984), operando à pressão de 206,9 MPa e faixa de temperatura de 150 a 225 °C, observaram que a oxidação de fenol, em presença de água e oxigênio, conduz a formação de compostos intermediários tais como: a hidroquinona, o catecol e as quinonas (para e orto) e carbonílicos.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Descrição da planta piloto DiCTT

A instalação experimental em escala piloto DiCTT, está localizada nas dependências do Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, e seu esquema global é mostrado na Figura 6, abaixo:

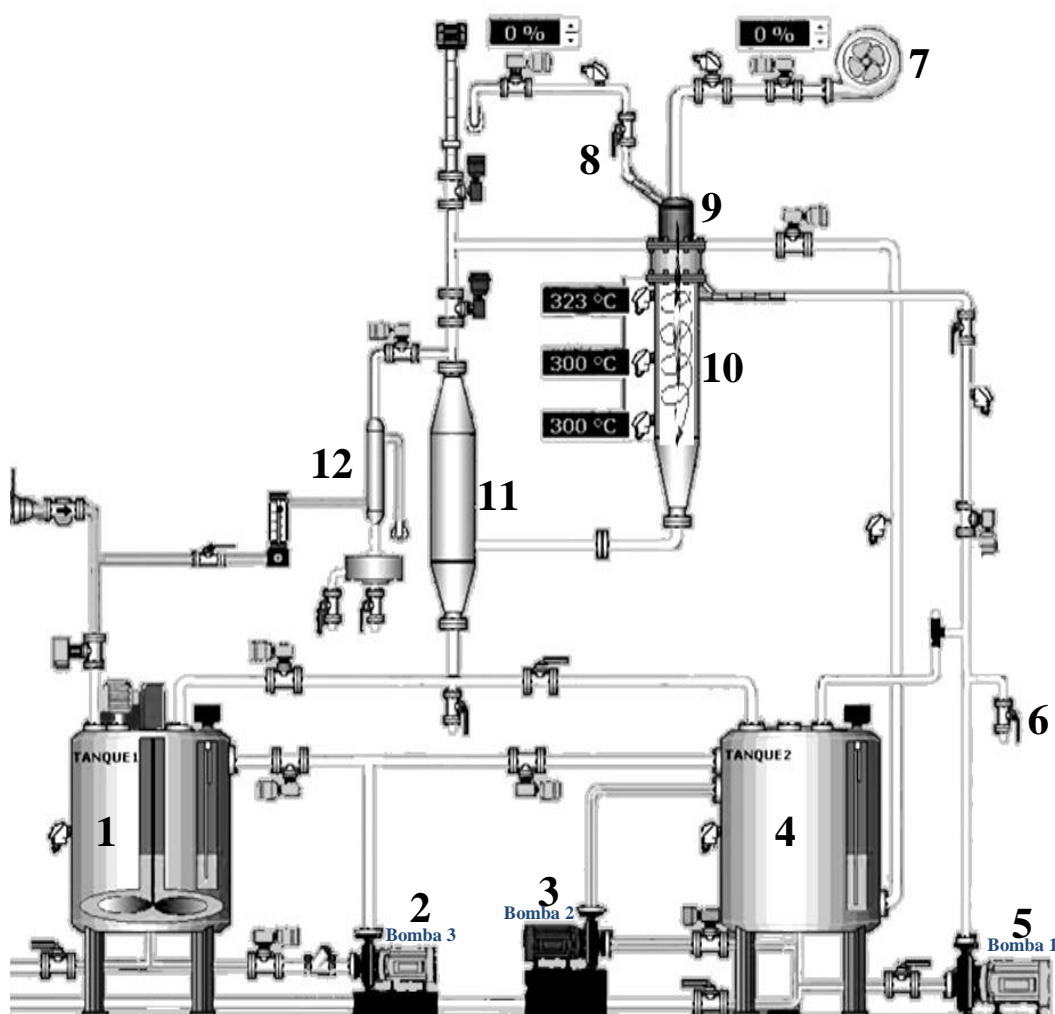


Figura 6 – Esquema global da planta piloto DiCTT: 1-Tanque 1; 2-Bomba 3; 3-Bomba 2; 4-Tanque 2; 5-Bomba 1; 6-Válvula para coletas de amostras; 7-Ventilador; 8-Alimentação do combustível (GN); 9-Combustor; 10-Reator; 11-Separador Gás/Líquido; 12-Condensador.

A unidade piloto DiCTT é dividida em três módulos descritos abaixo:



## **Modulo 1 – Estocagem e Preparação do Efluente Líquido Sintético**

Neste modulo ocorre a preparação e a estocagem do efluente líquido, sendo formado pelos seguintes equipamentos (ver Figura 6):

- Um reservatório de aço inoxidável (Tanque 01 ou de preparação) com volume útil de 400 L, usado na preparação do efluente sintético e provido de um agitador central e de uma bomba centrífuga (Bomba 03, ver item 2) responsável pela recirculação do efluente no próprio tanque e pela sua transferência para o Tanque de Alimentação;
- Um reservatório em aço inoxidável (Tanque 02 ou de Alimentação) com capacidade de 400 L, usado para estocagem e a alimentação do reator, conectado ao Tanque 01 e provido de uma bomba centrífuga de recirculação (Bomba 02, ver item 3 da Figura 6) e uma bomba de deslocamento positivo (Bomba 01 ou de alimentação, ver item 5 da Figura 6) de vazão máxima de 240 L/h, responsável pela injeção do efluente no reator.

## **Modulo 2 – Combustão e Tratamento Térmico**

Neste módulo ocorre o processo de combustão e tratamento térmico, sendo composto dos seguintes elementos:

- Um Reator vertical (ver item 10 da Figura 6), gás-líquido, em aço inoxidável com altura de 1,36 m e diâmetro interno de 0,20 m possuindo uma ranhura helicoidal (ver Figuras 8(a) e 8(b)), no sentido axial em sua face interna, de formato retangular, com largura de 9,5 mm e profundidade de 3,18 mm, e que serve como canal para o escoamento do efluente líquido.

- Um Sistema de Combustão (ver item 9, Figura 6) de capacidade máxima de 50 kW acoplado ao reator e alimentado por uma corrente de gás natural e uma corrente de AR que produz uma chama centralizada com o eixo geométrico do reator provendo os radicais livres participantes da reação de oxidação química em fase aquosa;
- Um Ventilador axial (ver item 7, Figura 6) com potência de 0,3 cv (vazão máxima de 200 m<sup>3</sup>/h), utilizado para fornecer um fluxo contínuo de AR (atmosférico) para alimentar o sistema de combustão;

➤ **Modulo 3 – Separação do efluente líquido e dos gases de combustão**

Neste terceiro modulo e feita à separação do efluente líquido e dos gases de combustão, sendo este composto dos seguintes equipamentos:

- Um Separador Gás-Líquido (ver item 11, Figura 6) em aço inox responsável pela separação do efluente líquido degradado e dos produtos gasosos da reação oriundos da saída do reator;
- Um Condensador em aço inox (ver item 12, Figura 6) utilizado no final do processo para condensação de parte dos gases de exaustão que servirão para análises.

As Figuras 7(a) e 7(b) abaixo mostram as instalações do sistema da planta piloto DiCTT, também fotografias destacando a parte interna do reator (Figura 8(a) e 8(b)).

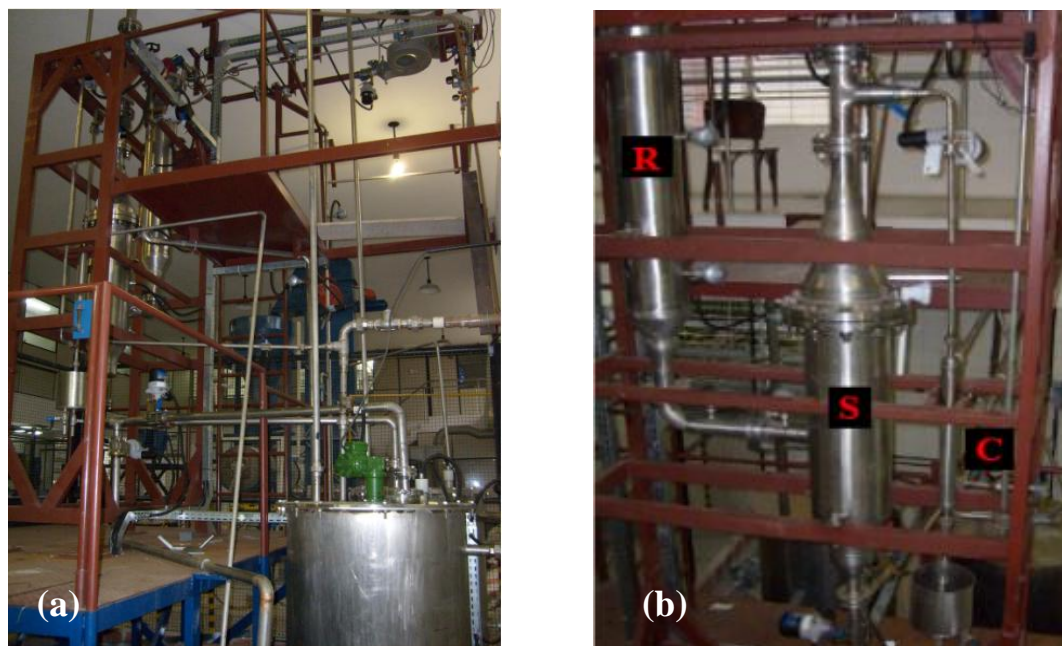


Figura 7 –Fotografias da planta piloto DiCTT disponível no LPC/DEQ-UFPE: (a) Vista lateral e (b) Reator, Separador e Condensador.

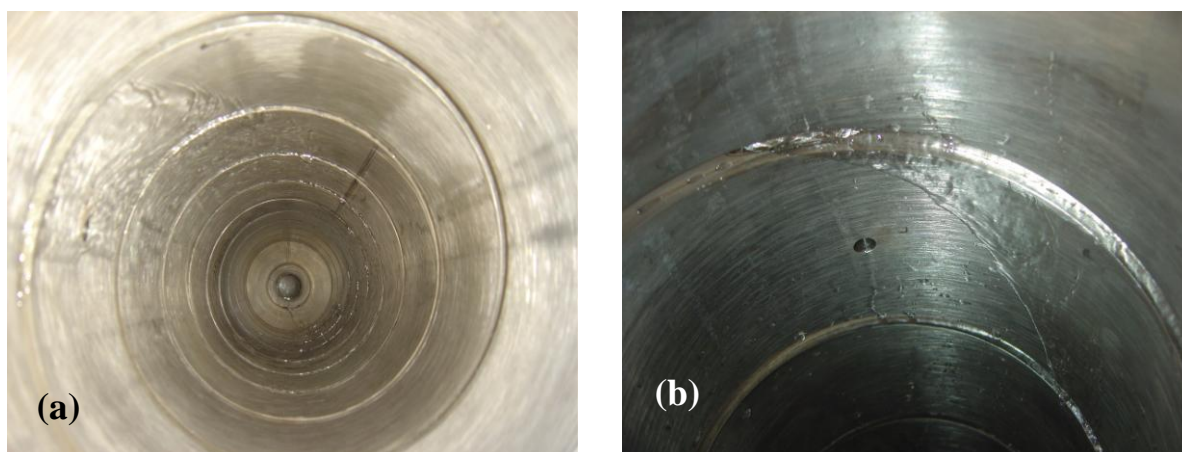


Figura 8 – (a) Detalhe da ranhura na parede interna do reator e (b) detalhe da entrada de líquido na ranhura do reator.

## **4.2. Operação da Planta**

Para os estudos experimentais da análise do efeito dos principais parâmetros operacionais sobre a eficiência de tratamento de efluentes contendo fenol, utilizando a tecnologia DiCTT, foi preparado um efluente sintético contendo apenas fenol, com concentração aproximada de 500 ppm. A unidade piloto de DiCTT, é operada a pressão atmosférica. A sua operação se fez em modo manual, com assistência de um Software Supervisor de monitoramento e controle das variáveis do processo (ver Figura 9). Os

dados de temperatura dos gases de combustão foram obtidos através do uso de termopares distribuídos axialmente ao longo da parede do reator. O volume de efluente líquido sintético preparado foi de 250 L em todos os experimentos. A água usada para preparação da solução sintética dos efluentes orgânicos é oriunda de um reservatório de estocagem de 500 L. Este último é obtido através de um duto o qual é ligado a uma tubulação da Companhia Pernambucana de Abastecimento e Saneamento (COMPESA). A entrada de água no Tanque de Preparação é controlada por via de uma válvula tipo solenóide (SV04), (ver Figura 9). Antes do início de cada uma das preparações das soluções orgânicas, uma coleta de aproximadamente 200 mL de água da Compesa é efetuada visando à análise de COT, caracterizando assim o ensaio branco.

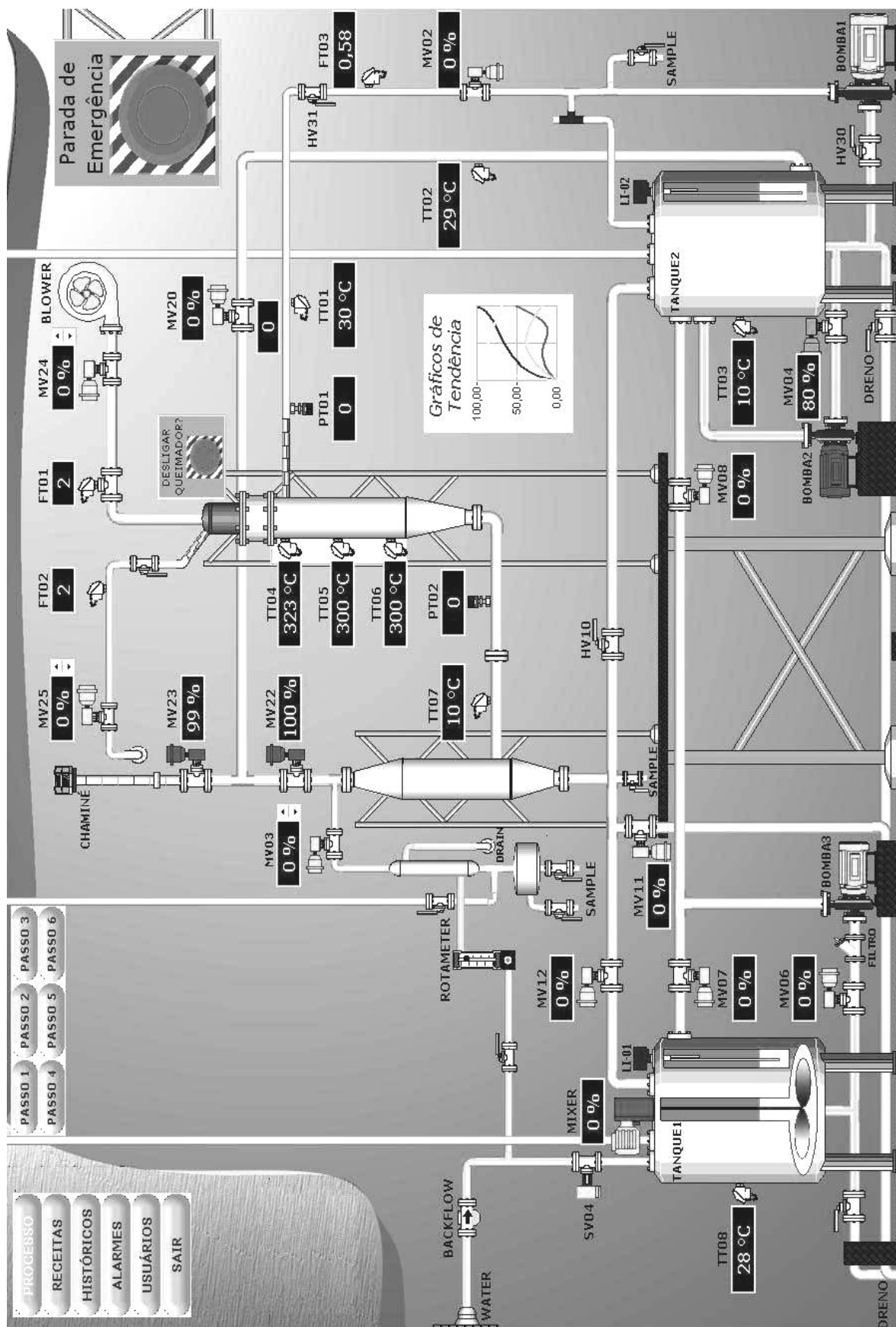


Figura 9 - Tela do Software Supervisório de Acompanhamento e Controle das variáveis do Processo.

Nesta pesquisa foram desenvolvidos dois Modos Operatórios para recolhimento das informações, preparação das soluções do poluente (fenol) e operação da planta piloto DiCTT: Modo Operatório 1 (MO1) e Modo Operatório 2 (MO2), os quais são apresentados a seguir:

#### **4.2.1. Modo Operatório 1 (MO1)**

Após a coleta do branco é feita em seguida a adição da quantidade de fenol necessária para a obtenção de uma concentração inicial em torno de 500 ppm. A dissolução da massa de fenol é facilitada através da atuação de um agitador mecânico, que durante 30 min homogeneiza a solução formada. Após este tempo, é coletada uma segunda amostra e adicionado ao efluente líquido uma quantidade de  $H_2O_2$ , correspondente a 50 % da razão molar fenol/peróxido. A nova solução formada é posta em recirculação e novamente agitada por 30 min. Ao término deste período, o efluente é transferido para o Tanque de Alimentação e recirculado no mesmo durante todo o processo.

O Reator é então alimentado com o efluente líquido inicialmente a temperatura ambiente (aproximadamente 30 °C) e vazão de 170 L/h, sendo então abertas as válvulas de fornecimento de gás natural para a planta piloto. A vazão de alimentação do efluente líquido é controlada pela válvula MV02 (ver Figura 9) A medição da vazão de alimentação do efluente líquido pode ser realizada por meio de uma turbina, ou, paralelamente, por meio de rotâmetro analógico. Após cinco minutos do início da alimentação do reator é coletada uma amostra onde é tomado como o tempo inicial de processo ( $t = 0$  min) e ligado logo em seguida o sistema de combustão.

O combustor é alimentado por duas correntes, a primeira de Gás Natural e a segunda de AR. As válvulas de controle de fluxo de gás natural (MV25, na Figura 9) e do AR (MV24, na Figura 9) da planta são abertas automaticamente e só quando é dada a partida no sistema de combustão. Todo este procedimento é controlado pelo Sistema Supervisório. A medição da vazão de AR é feita por uma turbina (FT01, na Figura 9). Por sua vez o Gás Natural passa por um medidor digital de vazão volumétrica (FT02, na Figura 9).

Com a partida do sistema de combustão, são feitos os ajustes necessários da vazão do Gás Natural bem como do excesso de AR para os valores desejados. A estabilização operacional do sistema é atingida entre 10 min e 20 min, dependendo das vazões de AR e gás natural utilizadas. Com intuito do reaproveitamento dos resíduos térmicos dos gases de combustão, uma tubulação ligando a chaminé ao tanque de alimentação dos efluentes líquidos é prevista para reciclagem dos gases e a conseqüente elevação mais rápida da temperatura e do aumento mais significativo da taxa de absorção do oxigênio residual da combustão na fase líquida. O controle da quantidade dos gases reciclados é efetuado, por via de uma válvula tipo solenóide (denominada de MV20 na Figura 9).

Durante o processo, amostras líquidas contendo os reagentes residuais e os produtos formados durante a termo oxidação são coletadas na válvula da tubulação de saída do Tanque de Alimentação (ver item 6, Figura 6) a cada 15 min durante os 90 min iniciais e a cada 10 min até o fim do processo, o qual têm duração de aproximadamente 4 horas. O acompanhamento das variáveis de entrada (vazão do gás natural e vazão do AR) são feitas diretamente na tela do software bem como o registro dos dados de temperatura dos gases de combustão em três pontos distintos no Reator, distribuídos axialmente ao longo do reator (TT04, TT05 e TT06, na Figura 9) e a temperatura do

efluente medida no Tanque Alimentação, em intervalos iguais aos tempo da coleta das amostras.

A fase líquida opera em sistema fechado, sendo que o efluente orgânico é injetado a partir do Tanque de Alimentação, retornando para o mesmo após passar pelo Reator (onde sofre uma degradação parcial a cada ciclo) e Separador de Gases. Caso haja desvios nas vazões operacionais de gás natural e/ou AR, durante os ensaios, são efetuadas as intervenções necessárias para que estas voltem às condições estipuladas no experimento. As amostras líquidas são coletadas em volume de aproximadamente 200 mL em vasilhames plásticos escuros e mantidas sob refrigeração.

Através da abertura da válvula MV03 (ver Figura 9), parte dos gases de exaustão é conduzida para o sistema de condensação onde uma amostra dos produtos da condensação desses gases é coletada (10 a 20 min antes da conclusão do ensaio).

Ao final do processo o sistema de combustão é desligado, e automaticamente as válvulas de fornecimento gás natural e de Ar para o sistema de combustão da planta são fechadas. O efluente restante é então diluído, caso necessário, a níveis de concentração conforme a resolução ambiental de descarte nº 357 de 2005 do CONAMA. As análises quantitativas dos níveis de concentração de descarte do resíduo de fenol e intermediários são feitos através da técnica de cromatografia líquida, imediatamente após coleta e resfriamento da amostra.

#### **4.2.2. Modo Operatório 2 (MO2)**

Após a etapa da coleta do branco um volume de água de aproximadamente 270 L é transferido do Tanque de Preparação para o Tanque de Alimentação. A água, então a temperatura ambiente (aproximadamente 30 °C), é injetada no Reator. Em seguida, liga-se o Sistema de Combustão, que neste caso terá como única função aquecer a água,



propiciando o aumento da temperatura inicial do efluente líquido, reduzindo assim o período de indução ou etapa lenta da reação. A água aquecida proveniente do Reator, retorna para o Tanque de Preparação onde logo após atingir um volume aproximado de 200 L faz-se a adição da massa de fenol, sendo esta homogeneizada até o volume final de 250 L, alcançando temperaturas entre 58 e 66 °C, dependendo do excesso de AR utilizado. Logo em seguida, desliga-se o Sistema de Combustão e coleta-se uma amostra. Após a preparação da solução sintética, esta é então transferida para o Tanque de Alimentação. Neste ponto, o procedimento para alimentação do Reator é idêntico ao utilizado no Modo Operatório 1, sendo a adição do peróxido de hidrogênio feita no momento imediato que precede o início da partida do sistema de combustão. A quantidade de  $H_2O_2$  adicionada ao processo no Modo Operatório 2, obedece dois procedimentos, podendo ser injetada de uma única vez, ou em alíquotas de volumes iguais à intervalos de tempo regulares, distribuídos ao longo do desenvolvimento do processo.

### **4.3. Técnicas analíticas**

As técnicas analíticas utilizadas para monitoramento e análise da eficiência do processo foram:

- Analisador de carbono orgânico total (COT) para acompanhamento da redução da carga orgânica contida na fase líquida;
- Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para acompanhamento da concentração residual do fenol, e identificação dos intermediários formados durante a reação.

#### **4.3.1. Carbono Orgânico Total (COT)**

O carbono orgânico total (COT) é o carbono presente em todas as formas orgânicas de carbono orgânico, sendo a diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico de uma amostra de água ou esgoto (Standing Committee of Analysis, Department of the Environment National Water Council, 1979 e APHA, 1995). A análise de COT fornece a concentração total, mas não indica o seu estado de oxidação. Nos analisadores de COT, ocorre a combustão da matéria orgânica até a sua mineralização em forma de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e na determinação deste por absorção com uma solução KOH. A análise leva alguns minutos e emprega quantidades pequenas de amostra (10 a 50  $\mu\text{L}$ ), o que pode conduzir a erros analíticos na presença de sólidos suspensos (AZIZ & TELBULT, 1979).

As técnicas de COT utilizam calor e oxigênio, radiação ultravioleta, agentes oxidantes ou mesmo combinações destes, até a conversão do carbono orgânico a dióxido de carbono e água (ARAÚJO, 2003). Nesta técnica, a amostra deve ser filtrada antes da sua acidificação, devido o fato de o carbono particulado ser removido da amostra antes de ser medido no analisador COT quando o carbono inorgânico e orgânico for dissolvido (EDWARD, 2001). A Figura 10 mostra o esquema do processo para a determinação do COT e do carbono inorgânico total (CIT), com uma amostra aquosa. O carbono orgânico volátil perdido durante esta etapa não é detectado.

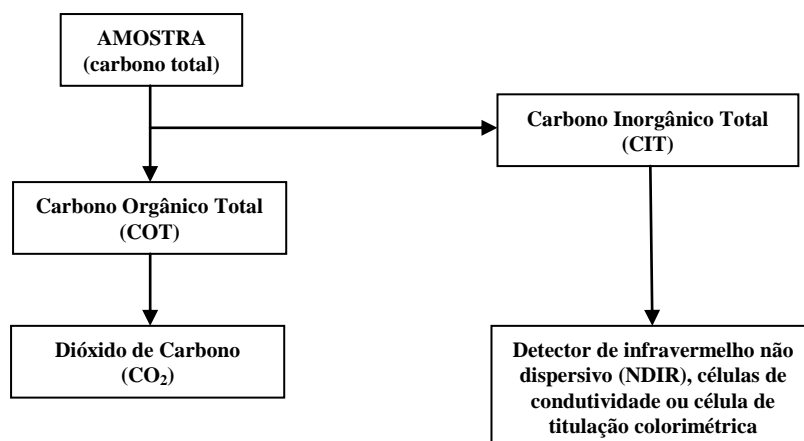


Figura 10 – Esquema simplificado do procedimento para a determinação do COT e CIT (EDWARD, 2001).

O carbono inorgânico refere-se aos óxidos de carbono (IV), os hidróxidos e os seus íons. O carbono (IV) é encontrado na forma de dióxido de carbono. Este quando hidratado, produz ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) e em seguida os produtos da sua dissociação, carbonato de hidrogênio ( $\text{HCO}_3^-$ ) e carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ).

Para a análise quantitativa do processo de mineralização do fenol, foi utilizado um analisador de Carbono Orgânico Total de alta sensibilidade Shimadzu, catalisador de alta sensibilidade (4 ppb – 25.000 ppm), modelo TOC-Vcsh, o qual é capaz de quantificar simultaneamente os índices de Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total. Outras medições possíveis são os índices de Carbono Total e Carbono Inorgânico. O COT é dado pela subtração de TC e IC. Na determinação de Carbono Total, a amostra é injetada e conduzida para um tubo de combustão a 680 °C contendo platina suportada em alumina até a sua oxidação catalítica em  $\text{CO}_2$ . Durante a determinação de Carbono Inorgânico, a amostra injetada reage com o ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) a 25%, sendo que todo o carbono inorgânico é convertido a  $\text{CO}_2$ . O dióxido de carbono produzido, tanto na oxidação catalítica como proveniente de carbono inorgânico, é quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo. As amostras de concentrações mais elevadas são diluídas com água ultra – pura (Milli-Qui) para obtenção das soluções de concentração mais baixas para determinação do COT. O analisador de COT realiza a

própria diluição da amostra. As concentrações de TC e IC são obtidas por interpolação utilizando-se curvas analíticas (área do pico versus concentração) feitas previamente por injeção de padrões, os quais foram preparados com diferentes níveis de concentração para obtenção das curvas de calibração.

#### **4.3.2. Cromatografia em fase Líquida de Alta Eficiência (CLAE)**

A cromatografia é um processo de separação físico-químico, baseado nos fenômenos de adsorção e partição. Esta técnica consiste num método eficiente de separação para compostos orgânicos e inorgânicos, independentemente de seu estado físico e envolve duas fases (móvel e estacionária). A fase móvel tem predominância à adsorção e a fase estacionária o fenômeno mais atuante é a partição, sendo esta última um sólido ou um líquido. Os fatores que influenciam na separação cromatográfica (adsorção ou partição) são: natureza e concentração da fase estacionária, natureza e vazão da fase móvel, temperatura, granulometria e geometria do suporte (SCHULER, 2004).

A fase móvel pode ser um gás (Cromatografia em Fase Gasosa) ou um líquido (Cromatografia em fase Líquida de Alta Eficiência - CLAE), sendo que esta última é mais conhecida pelas iniciais de seu nome em inglês (High Performance Liquid Chromatography – HPLC). A Cromatografia pode ainda ser classificada em função da técnica empregada.

Na Cromatografia Líquida costuma-se utilizar como Fase Móvel principalmente água deionizada, metanol, acetonitrila, etc. A seleção depende do detector utilizado e a fase móvel deve ser imiscível com a fase estacionária líquida. Esta última, deve ser degaseificada, para evitar a formação de bolhas, as quais podem provocar cavitação

(com subsequente dano à bomba) ou mesmo gerar picos falsos, ao passarem pela célula do detector (SCHULER, 2004).

A primeira etapa no desenvolvimento do método analítico por CLAE consistiu em um estudo para dominar a escolha da fase móvel a ser empregada na análise, pois a perfeita separação de misturas somente terá sucesso se for possível inserir uma fase móvel correta a uma fase estacionária conveniente. Com o objetivo de identificar as melhores condições de resolução e separação dos picos dos compostos orgânicos alvos, foram investigados diferentes composições de fases móveis antes dos testes experimentais.

As análises CLAE foram executadas utilizando-se um sistema modular Shimadzu – Prominence, modelo da bomba (LC-20AT), degaseificador (DGU-20As), módulo (CBM-20A), detector (SPD-20A/UV/VIS), forno (CTO-20A) com sistema integrado de aquisição de dados. A coluna empregada foi a CLC-ODS(M)/(C-18), para detecção dos compostos fenólicos e seus intermediários aromáticos instáveis. O modo de eluição usado foi o isocrático (composição da fase móvel constante durante toda análise), temperatura do forno (400 °C), o volume de injeção (20 µL), composição da fase móvel (20 % acetonitrila UV/HPLC- marca DINÂMICA e 80 % água Milli-Qui), vazão da fase móvel de 1,0 mL/min, comprimento de onda do detector UV de 254 nm para determinar para-benzoquinona e de 270 nm para identificar o fenol, catecol e hidroquinona.

Nos anexos são apresentados os cromatogramas obtidos durante a análise das amostras orgânicas oriundas do processo de tratamento de efluentes líquidos pela técnica DiCTT.

#### **4.4. Grandezas medidas e grandezas calculadas**

Para a operacionalização do sistema de oxidação termoquímica foram medidas:

- A vazão do gás natural ( $Q_{GN}$ );
- A vazão do AR, ( $Q_{AR}$ ).

Para uma determinada vazão do gás natural e de AR, foram também medidas as grandezas seguintes:

- Temperatura do gás de combustão na entrada do Reator (TT04);
- Temperatura do gás de combustão no meio do Reator (TT05);
- Temperatura do gás de combustão na saída do Reator (TT06);
- Temperatura do líquido no Tanque de Alimentação (TT03).

Além da temperatura as outras grandezas medidas foram:

- Concentração inicial do fenol na entrada do Reator ( $C_{pho}$ ) e no Tanque de Alimentação, ao longo do processo ( $C_{ph}$ );
- Concentração do catecol no Tanque de Alimentação, ao longo do processo;
- Concentração da hidroquinona no Tanque de Alimentação, ao longo do processo;
- Concentração da parabenzoquinona no Tanque de Alimentação, ao longo do processo.

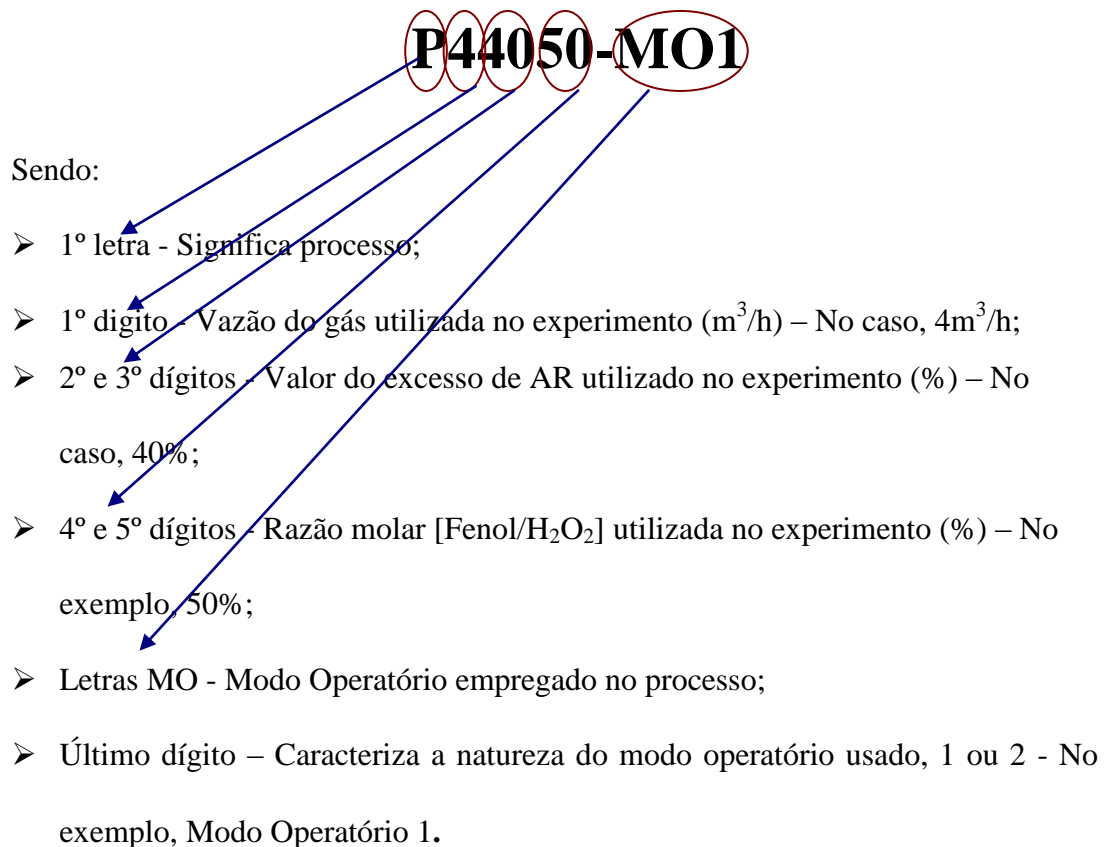
As grandezas calculadas são:

- Degradação do fenol =  $\frac{C_{pho} - C_{ph}}{C_{pho}} \cdot 100$ ;
- Conversão do COT =  $\frac{COT_o - COT}{COT_o} \cdot 100$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nos estudos desenvolvidos na planta piloto DiCTT são apresentados a seguir, quantificando os efeitos dos seguintes parâmetros: vazão do combustível (gás natural,  $Q_{GN}$ ), excesso do AR (E), razão molar fenol/peróxido de hidrogênio (R) ou concentração inicial de  $H_2O_2$  e temperatura inicial do efluente líquido.

Os experimentos são identificados por códigos para facilitar a sua identificação como no exemplo a seguir:



Vale ressaltar que todos os ensaios, foram realizados com uma abertura da válvula de reciclagem dos resíduos térmicos gasosos (MV20) de 50%.

## 5.1. Efeito da vazão de combustível sobre a eficiência do processo DiCTT

A variável operacional estudada nesta primeira etapa da pesquisa foi à vazão de alimentação de combustível (gás natural). Os perfis da taxa de degradação do fenol e conversão do COT, temperatura do efluente, potencial hidrogeniônico do meio e formação de intermediários foram elaborados utilizando três diferentes vazões de alimentação do gás, sendo as características operacionais do sistema de tratamento gás/líquido listadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Características operacionais da unidade de tratamento de efluentes líquidos para o estudo da influência da vazão de combustível.

Processo	Vazão de gás natural $Q_{GN}$ (m <sup>3</sup> /h)	Excesso de AR E (%)	Vazão de efluente $Q_L$ (L/h)	Concentração inicial de Fenol $C_{pho}$ (ppm)	Razão molar estequiométrica [Fenol]/[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] R (%)
P41050-MO1	4	10	170	500	50
P31050-MO1	3	10	170	500	50
P21050-MO1	2	10	170	500	50

### 5.1.1. Efeito da vazão de combustível sobre a temperatura e o pH do efluente líquido

Os perfis da evolução da temperatura e do pH do efluente líquido ao longo do processo para as diferentes vazões de gás natural são apresentados na Figura 11 . Observa-se na Figura 11(a) que as diferentes vazões de gás natural utilizadas pelo sistema de combustão exercem pequenas diferenças, sobre a temperatura final de aquecimento da fase líquida, obtida após um tempo operacional de aproximadamente 180 min. A diferença da temperatura final do líquido no tanque de alimentação é em torno de 2 °C quando a vazão do gás natural passa de 2 m<sup>3</sup>/h para 3 m<sup>3</sup>/h, e que esta aumenta para aproximadamente 6 °C quando a vazão de gás natural aumenta de 2 m<sup>3</sup>/h



para 4 m<sup>3</sup>/h. As temperaturas finais da fase líquida são aproximadamente de 72 °C, 74 °C e 78 °C para as vazões de 2 m<sup>3</sup>/h, 3 m<sup>3</sup>/h e 4 m<sup>3</sup>/h , respectivamente.

No perfil do potencial hidrogeniônico, mostrado na Figura 11(b), nota-se que a redução do pH é influenciada pela vazão de combustível utilizada, isto é, a queda brusca do pH se dá em tempos menores quando se utiliza vazões maiores, sendo que ao final do processo tendem para um mesmo valor (pH = 3) para todas as vazões de gás natural experimentadas.

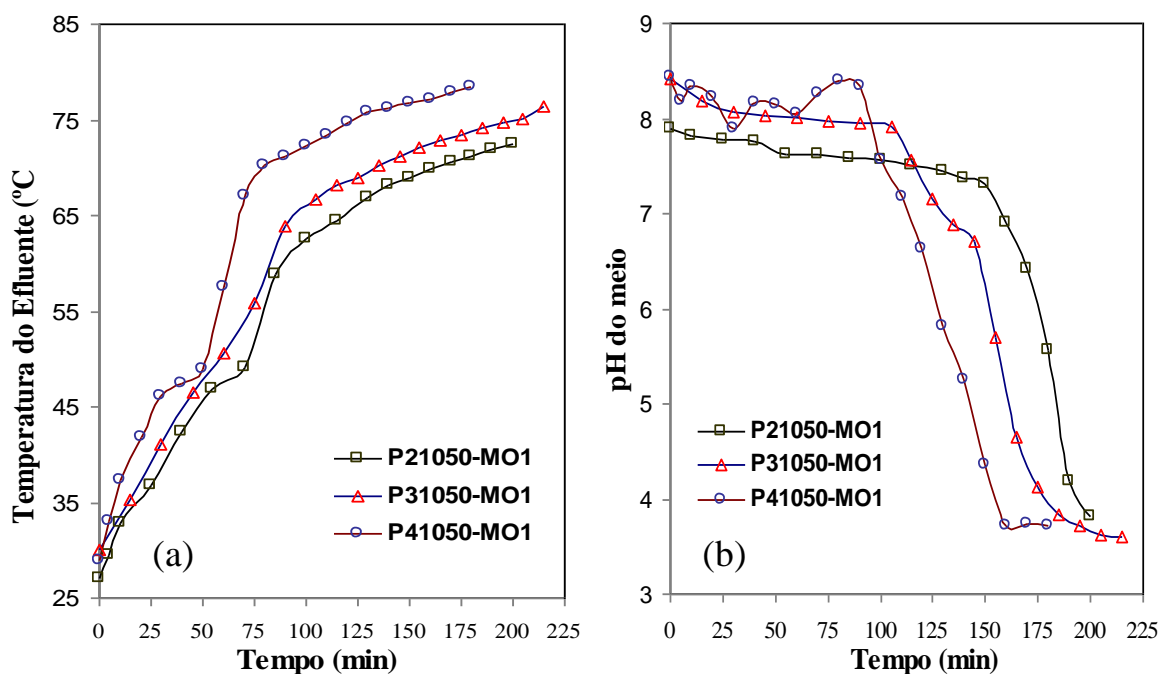


Figura 11 – Evolução da temperatura (a) e do pH (b) do efluente líquido em função do tempo de operação; E = 10 %, R= 50 %, Q<sub>GN</sub> = 2; 3 e 4 m<sup>3</sup>/h.

Nesta etapa da pesquisa, não foi investigada a presença de ácidos orgânicos. Entretanto, de acordo com a Figura 11(b), e baseado no mecanismo proposto por Davlin e Harris (1984), é possível inferir que a redução do potencial hidrogeniônico ao longo do processo deve-se a formação de ácidos. Segundo este mecanismo a produção de ácidos está diretamente relacionada à formação prévia de dois compostos orgânicos intermediários, o catecol e a hidroquinona, sendo a existência desses e também de um

terceiro, parabenzoquinona, comprovada através das análises de cromatografia líquida e suas concentrações em função do tempo, apresentadas posteriormente.

Outrossim, a análise da Figura 11(b), permite identificar claramente duas etapas distintas no desenvolvimento do processo reacional de oxidação do fenol. Uma primeira etapa que corresponde ao período de indução, na qual o regime reacional é lento, seguida de uma segunda etapa caracterizada por um regime reacional rápido. Evidencia-se também que, o período de indução diminui com o aumento da vazão de gás natural, sendo esta condição difícil de ser verificada com a observação dos perfis da temperatura do líquido (ver Figura 11(a)), da degradação do fenol na Figura 12(a), conversão do COT (ver Figura 12(b)), e das concentrações de catecol (ver Figura 13(a)) e hidroquinona (ver Figura 13(b)).

### **5.1.2. Efeito da vazão de combustível sobre a degradação do fenol e conversão do COT**

As Figuras 12(a) e 12(b) mostram os perfis de degradação do fenol e conversão do COT, respectivamente.

Nelas se identificam claramente as duas etapas reacionais observadas com a medição da temperatura do líquido e do pH (ver Figuras 11(a) e 11(b)), porém sem poder concluir o tempo real correspondente ao período de indução. Nesse último, ocorre formação de uma pequena quantidade de ácidos (redução discreta do pH), ao mesmo tempo que houve uma degradação do fenol pequena, em torno de 10 % (ver Figura 12(a)), conversão do COT inferior a 4 % (ver Figura 12(b)) e praticamente nenhuma formação de intermediários (ver Figuras 13(a) e 13(b)).

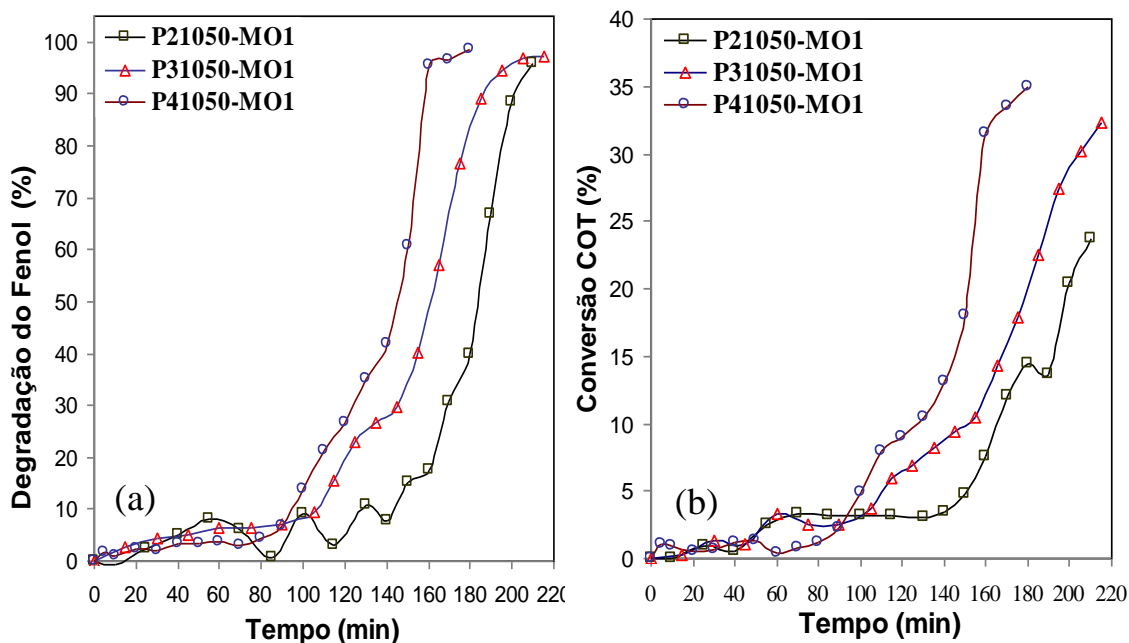


Figura 12 – Evolução da degradação do fenol (a) e do COT (b) em função do tempo de operação;  $E = 10 \%$ ,  $R = 50 \%$ ,  $Q_{GN} = 2; 3$  e  $4 \text{ m}^3/\text{h}$ .

Todas essas observações experimentais corroboram para indicar que no período de indução há pouca conversão do fenol e quando convertido este se transforma diretamente em ácidos e em  $\text{CO}_2$ . A segunda etapa ou etapa rápida, caracterizada pelo aumento expressivo da velocidade de degradação do fenol, é marcada por um aumento significativo na formação de ácidos com uma forte redução do pH do meio e uma grande produção de intermediários.

Nota-se que apesar da taxa de degradação do fenol ficar acima de 98 % (ver Figura 12(a)) para todas as vazões de gás natural utilizadas, o teor residual de Carbono Orgânico Total - COT ao final do processo apresenta ainda valores significativos, na faixa de 65 % a 70 % (ver Figura 12(b)), mostrando que grande parte do fenol não foi mineralizado (a taxa de mineralização não passou de 35 %), isto é, convertido em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e sim, em outros compostos orgânicos (ácidos e intermediários refratários). Pelo mecanismo da reação de oxidação do fenol proposto por Ochoa e Santos (2006), apresentado na Figura 5, ácidos orgânicos, como os ácidos acético, propanóico,

succínico, entre outros são os eventuais produtos decorrentes da oxidação dos intermediários.

Da Figura 12(a) nota-se que o aumento da vazão de combustível, conduz a uma maior eficiência geral do processo de tratamento DiCTT, em termos de um menor tempo operacional necessário para se alcançar a total degradação do fenol, sendo os melhores resultados obtidos, nestas condições, para a vazão de combustível de 4 m<sup>3</sup>/h.

Já para a conversão do COT os valores obtidos para o tempo operacional de 180 min, foram bem parecidos, 32 e 35 % para as vazões de 3 m<sup>3</sup>/h e 4 m<sup>3</sup>/h, respectivamente, e apenas 23 % para um tempo operacional de 210 min, para vazão de 2 m<sup>3</sup>/h, sendo que para a vazão de 4 m<sup>3</sup>/h esta redução da carga orgânica, alcançada em um menor tempo de processo, 180 min.

### **5.1.3. Efeito da vazão de combustível sobre a formação de intermediários**

A formação de intermediários foi investigada pela técnica de CLAE, sendo detectados e acompanhados os seguinte intermediários refratários: catecol, hidroquinona e parabenzoquinona. A produção de intermediários acontece mais acentuadamente após o período de indução, isto é, coincide claramente com o aumento expressivo da taxa de degradação do fenol, sendo possível sua detecção, o que explica indiretamente, a redução brusca do pH mostrada na Figura 11(b), visto que, parte desses intermediários é oxidada levando a formação de ácidos.

As Figuras 13(a) e 13(b) mostram os perfis temporais da evolução de formação do catecol e da hidroquinona, respectivamente. Nelas, é possível observar que a maior produção desses intermediários acontece para a vazão de combustível de 2 m<sup>3</sup>/h e a menor para a vazão de 4 m<sup>3</sup>/h, o que pode explicar a redução mais rápida do pH para

esta vazão de gás, isto é, grande parte dos intermediários formados são oxidados para produzir ácidos, reduzindo assim o pH do meio, estes por sua vez são mineralizados reduzindo o COT. Nesta primeira etapa, a concentração da parabenzoquinona não foi quantificada.

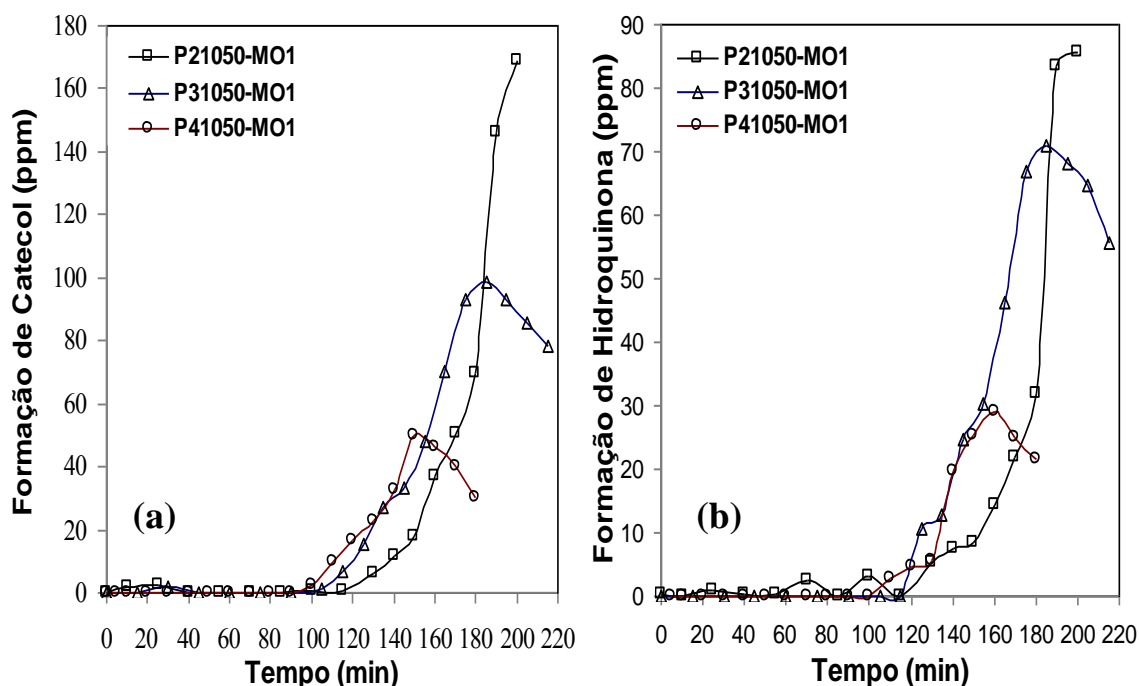


Figura 13 – Perfil da evolução da concentração de catecol (a) e hidroquinona (b) em função do tempo de operação; E = 10 %, R = 50 %,  $Q_{GN} = 2; 3$  e  $4 \text{ m}^3/\text{h}$ .

Nas Figuras 13(a) e 13(b), observa-se também que tanto a concentração de catecol como da hidroquinona aumentam e atingem um máximo, começando a diminuir logo em seguida, o que coincide aproximadamente com o tempo decorrido para estabilização do potencial hidrogeniônico como também da temperatura do efluente líquido. Neste ponto de inflexão (175 min e 150 min para  $3 \text{ m}^3/\text{h}$  e  $4 \text{ m}^3/\text{h}$ , respectivamente), tem-se a produção de ácidos interrompida, o que explica a estabilização do pH do meio, como também a redução das concentrações dos intermediários. Esta redução na concentração dos intermediários contrasta com um aumento acentuado da conversão do COT (ver Figura 12(b)), mostrando que uma parte desses intermediários está sendo mineralizada, e a outra, transformada em aldeídos

(segundo o mecanismo proposto por Davlin e Harris, 1984). Outrossim, nas figuras 13(a) e 13(b), nota-se que a produção de catecol é sempre maior que a da hidroquinona, para todas as vazões de gás natural estudadas.

## **5.2. Efeito do Excesso de AR sobre a eficiência do processo DiCTT**

A segunda variável operacional estudada neste trabalho foi à razão combustível/comburente, isto é, o excesso de AR ou razão equivalente. Os perfis da taxa de degradação do fenol e conversão do COT, temperatura do efluente, potencial hidrogeniônico do meio e formação de intermediários foram elaborados utilizando dois valores do excesso de AR, no sistema de tratamento de oxidação termoquímica gás/líquido da planta piloto DiCTT, 10 % e 40 %. Nesta etapa da pesquisa, foi avaliada a influência do excesso de AR, sobre a taxa de degradação do fenol, fixando-se a vazão do combustível (3 m<sup>3</sup>/h e 4 m<sup>3</sup>/h), sendo as características operacionais do processo listadas na Tabela 6.

As vazões utilizadas nesta segunda etapa da pesquisa foram as de 3 e 4 m<sup>3</sup>/h, visto que, estas apresentaram os melhores resultados, tanto na degradação do fenol como na conversão do COT, durante o estudo do efeito da vazão do combustível (primeira etapa da pesquisa).

Tabela 6 - Características operacionais da unidade de tratamento de efluentes líquidos para o estudo da influência Excesso de AR.

<b>Processo</b>	<b>Vazão de gás natural Q<sub>GN</sub> (m<sup>3</sup>/h)</b>	<b>Excesso de AR (%)</b>	<b>Vazão de efluente Q<sub>L</sub> (L/h)</b>	<b>Concentração inicial de Fenol C<sub>pho</sub> (ppm)</b>	<b>Razão molar estequiométrica [Fenol]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] R (%)</b>
<b>P44050-MO1</b>	<b>4</b>	<b>40</b>	<b>170</b>	<b>500</b>	<b>50</b>
<b>P41050-MO1</b>	<b>4</b>	<b>10</b>	<b>170</b>	<b>500</b>	<b>50</b>
<b>P34050-MO1</b>	<b>3</b>	<b>40</b>	<b>170</b>	<b>500</b>	<b>50</b>
<b>P31050-MO1</b>	<b>3</b>	<b>10</b>	<b>170</b>	<b>500</b>	<b>50</b>

### 5.2.1. Efeito do excesso de AR sobre a temperatura e o pH do efluente líquido

Os perfis da evolução da temperatura e do potencial hidrogeniônico do efluente líquido ao longo do processo, variando-se o excesso de AR para as vazões de 3 m<sup>3</sup>/h e 4 m<sup>3</sup>/h de alimentação do combustível são mostrados na Figura 14(a) e 14(b). De acordo com a Figura 14(a), é possível verificar que o aumento do excesso de AR de 10 % para 40 % para uma mesma vazão de combustível exerceu uma influência bem pequena, sobre as temperaturas finais alcançadas pela fase líquida, ficando em 72 °C e 74 °C para a vazão de 3 m<sup>3</sup>/h com 40 % e 10 % de excesso de AR e 76 e 78 °C para vazão de 4 m<sup>3</sup>/h com 40 % e 10 % de excesso de AR, respectivamente. Contudo, quando compara-se os perfis de temperatura do efluente líquido para vazões de gás natural diferentes, encontra-se uma diferença significativa, sendo a maior em torno de 6 °C para a vazão de combustível de 4 m<sup>3</sup>/h com 10 % de excesso de AR e 3 m<sup>3</sup>/h com 40 % de excesso de AR, respectivamente.

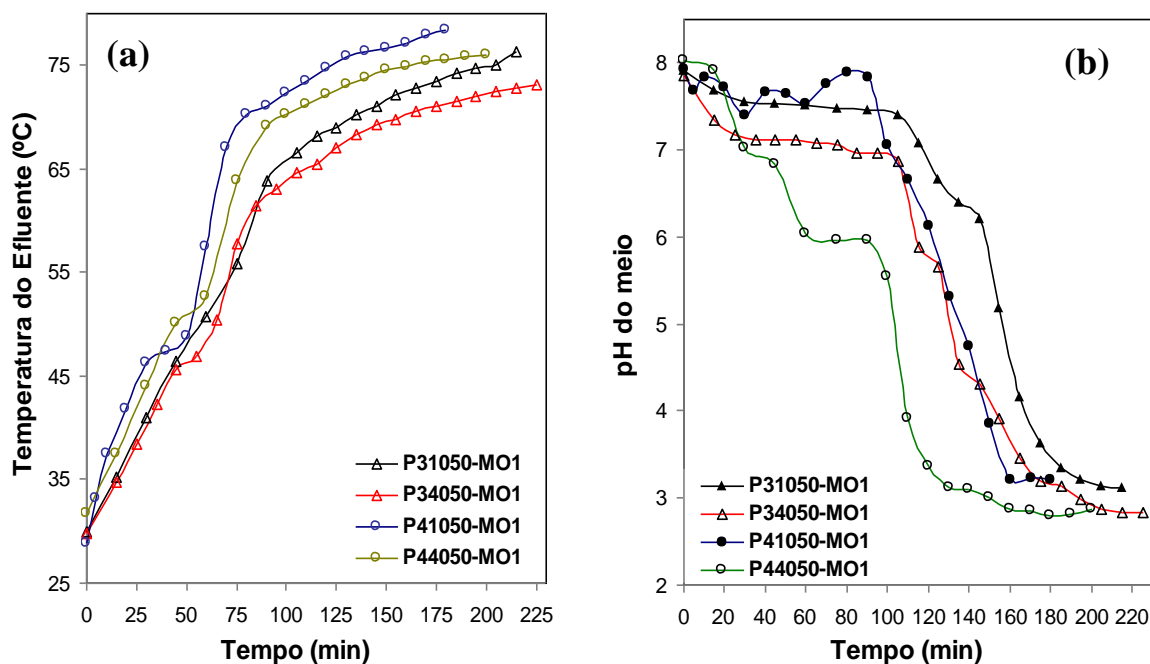


Figura 14 - Evolução da temperatura (a) e do pH (b) do efluente em função do tempo de operação; E = 10% e 40%, R = 50%, Q<sub>GN</sub> = 3 e 4 m<sup>3</sup>/h.

As maiores temperaturas alcançadas para as duas vazões estudadas nesta etapa da pesquisa (3 m<sup>3</sup>/h e 4 m<sup>3</sup>/h) foi para o excesso de AR de 10 %, como era esperado, visto que, através da troca térmica com os gases da combustão, o AR que não participa da reação, carrega consigo ao sair pelo exaustor, parte da energia gerada no sistema durante a queima do combustível.

Nota-se que durante o processo, a velocidade do aumento da temperatura mostrou-se de suma importância, pois um aumento significativo da taxa de degradação do fenol, redução da carga, redução do pH e produção de intermediários está diretamente ligado ao tempo decorrido para que a temperatura do efluente líquido alcance valores próximos de  $66 \pm 2$  °C e  $70 \pm 2$  °C para as vazões de 3 m<sup>3</sup>/h e 4 m<sup>3</sup>/h, respectivamente, e que isto pode ser verificado em todos os experimentos realizados neste presente trabalho de pesquisa. Os valores destas temperaturas definem de fato o fim do período de indução, dividindo o processo em duas etapas bem distintas anteriormente comentadas e analisadas. O fim da primeira etapa se dá em um tempo menor para uma vazão de gás natural mais alta. Estas duas etapas podem ser identificadas com a evolução do pH em função do tempo de operação (ver Figura 14(b)), com a redução lenta do potencial hidrogeniônico na primeira etapa (lenta), e um perfil mais acentuado com a redução brusca dos valores do pH na segunda (etapa rápida). Na formação dos intermediários (ver Figuras 16(a) e 16(b)), a primeira etapa é caracterizada pela pequena ou nenhuma formação do catecol e hidroquinona, sendo que ao alcançar-se valores de temperaturas próximos as anteriormente citadas, tem-se um aumento significativo na produção destes intermediários (segunda etapa). De acordo, ainda, com os perfis do potencial hidrogeniônico mostrado pela Figura 14(b). Observa-se que os valores do pH obtidos para o excesso de AR de 40 % são inferiores aos



encontrados quando da utilização do excesso de AR de 10 %. Outrossim, nota-se que o perfil obtido, quando compara-se os valores do pH em função do tempo para as vazões de gás natural de 3 m<sup>3</sup>/h e 4 m<sup>3</sup>/h, tem-se que, o perfil para a vazão de combustível de 4 m<sup>3</sup>, se encontra abaixo ao obtido quando se utiliza a vazão de combustível de 3 m<sup>3</sup>/h, e isto, independentemente do valor do excesso de AR usado, 10 % ou 40 %.

### 5.2.2. Efeito do excesso de AR sobre a degradação do fenol e a conversão do COT

Os perfis da degradação do fenol e da fração residual do COT em função do tempo são apresentados nas Figuras 15(a) e 15(b), para os excessos de AR de 10 e 40 % e vazão de combustível de 3 m<sup>3</sup>/h e 4 m<sup>3</sup>/h, respectivamente.

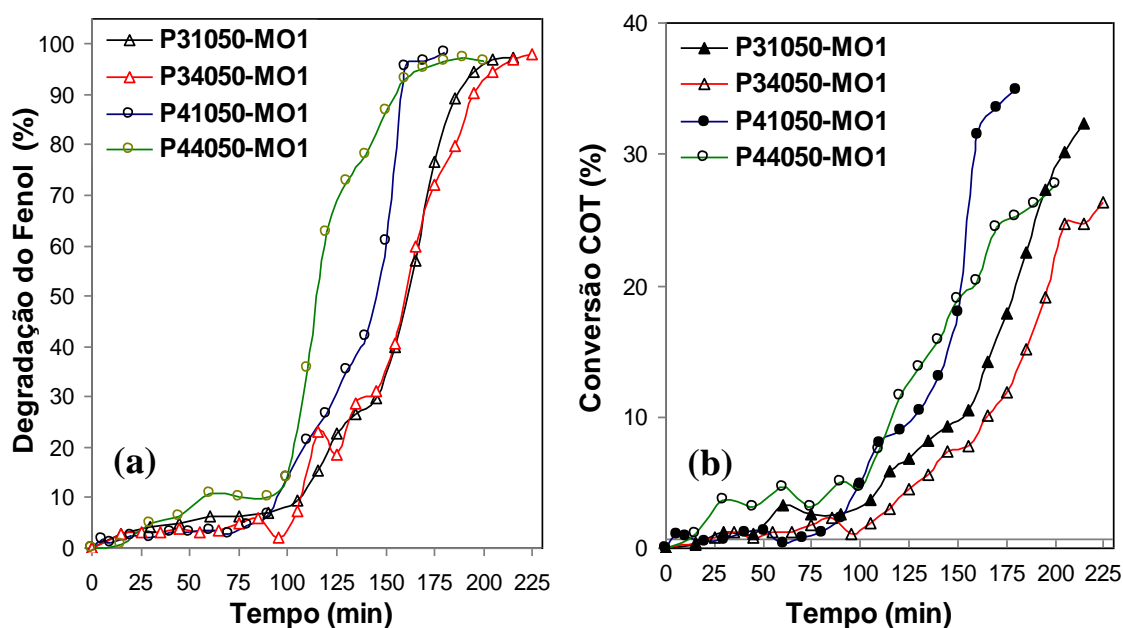


Figura 15 - Evolução da degradação do fenol (a) e da conversão do COT (b) em função do tempo de operação; E = 10% e 40%, R = 50%, Q<sub>GN</sub> = 3 e 4 m<sup>3</sup>/h.

Analisando a Figura 15(a) pode-se evidenciar que o aumento do excesso do AR de 10 para 40 % não afetou o perfil de degradação do fenol para a vazão de combustível de 3 m<sup>3</sup>/h, no entanto para a vazão de 4 m<sup>3</sup>/h, o aumento do excesso de AR de 10 para 40 % mostrou uma influência significativa no início da etapa rápida, acelerando

fortemente a reação de degradação do fenol (aumento de 60 para 90 %, comparando os dois excessos no tempo operacional de 150 min), sendo que ao final do processo, os dois perfis praticamente se confundem. Vale ressaltar que independentemente do valor do excesso do AR (10 ou 40 %) e da vazão do combustível (3 m<sup>3</sup>/h ou 4 m<sup>3</sup>/h), a degradação completa do fenol atingiu valores próximos de 100 % ao final do processo.

Novamente, foi evidenciado que os aumentos expressivos da taxa de degradação do fenol coincidem com a temperatura alcançada pelo efluente de  $66 \pm 2$  e  $70 \pm 2$  °C para as vazões de 3 m<sup>3</sup>/h e 4 m<sup>3</sup>/h, respectivamente.

Na Figura 15(b), é possível constatar que o comportamento do perfil da conversão do COT é semelhante ao encontrado para a degradação do fenol (ver Figura 15(a)), ou seja, a taxa de conversão do COT aumenta de maneira rápida ao fim do período de indução, marcado pelas temperaturas em torno de  $66 \pm 2$  e  $70 \pm 2$  °C, e que refletem num tempo aproximado de processo de 80 e 90 min e 105 e 115 min para as vazões de 4 m<sup>3</sup>/h e 3 m<sup>3</sup>/h e excesso de AR de 10 e 40 %, respectivamente. Um fato interessante é que os valores obtidos na redução da carga orgânica, ao contrário daqueles encontrados na degradação do fenol, são menores para o excesso de AR de 40 %, isto é, os valores do COT obtidos para o excesso de AR de 40 % são maiores que os encontrados para o excesso de Ar de 10 %, independentemente da vazão de combustível utilizada, sendo que os menores valores de COT dos efluentes fenólicos, são obtidos para a vazão de gás de 4 m<sup>3</sup>/h e excesso de AR de 10 %.

A redução do excesso de AR de 40 para 10 %, que permitiu a redução dos teores de COT (ver Figura 15(b)), tem a sua explicação na quantidade de oxigênio transferida para a fase líquida e seu ataque preferencial dos compostos orgânicos. Para um excesso de AR de 10 %, o fluxo de oxigênio transferido é menor em comparação com 40 %,

sendo assim, a tendência de oxigênio é de atacar os ácidos, mais fáceis de converter, compostos de fim da linha das reações de oxidação do fenol (DAVLIN & HARRIS, 1984), com conseqüente mineralização (formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ), e aumento da conversão do COT. Todavia, para o excesso de AR de 40 %, a quantidade de oxigênio transferida para a fase líquida torna-se elevada com possibilidade de ataque dos anéis dos compostos aromáticos (fenol, catecol, hidroquinona, orto e parabenzoquinona, principalmente) aumentando assim a taxa de degradação do fenol, porém sem preferência grande de converter os não aromáticos.

### 5.2.3. Efeito do excesso de AR sobre a formação de intermediários

As Figuras 16(a) e 16(b) apresentam os perfis temporais da hidroquinona e do catecol, respectivamente, formados pela oxidação termoquímica do fenol, para excessos de AR de 10 e 40 % e vazão de combustível de  $3 \text{ m}^3/\text{h}$  e  $4 \text{ m}^3/\text{h}$ .

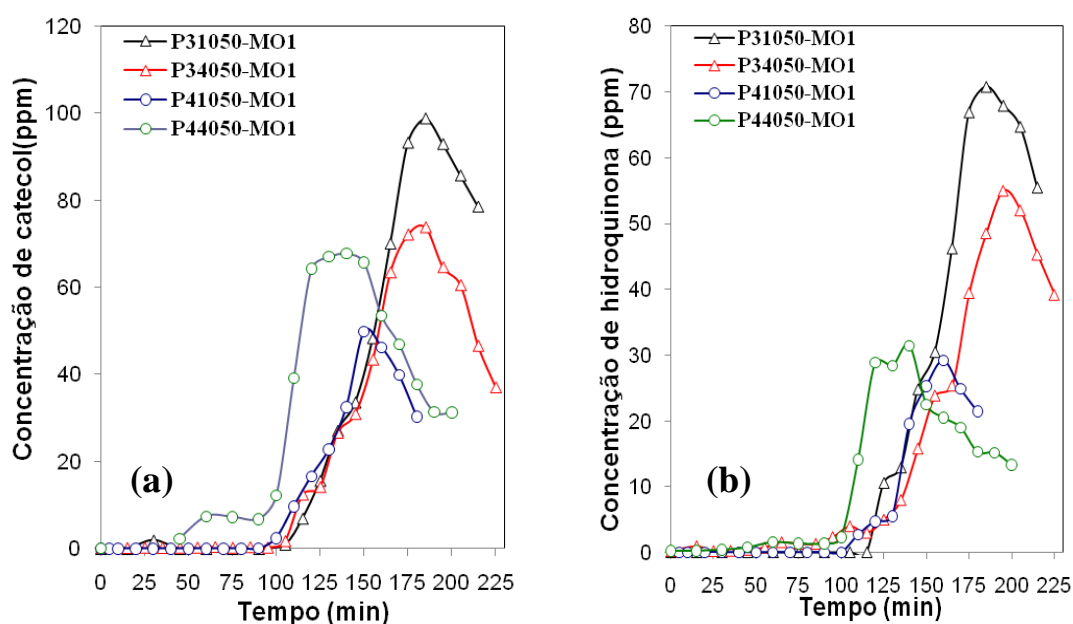


Figura 16 – Evolução da concentração de catecol (a) e hidroquinona (b) em função do tempo de operação; E = 10% e 40%, R = 50%,  $Q_{GN} = 3$  e  $4 \text{ m}^3/\text{h}$ .

Analisando essas Figuras, constata-se que as concentrações dos dois compostos formados aumentam significativamente após a primeira etapa (período de indução), sendo este período dependente da vazão do combustível e do excesso de AR utilizados como visto e identificado, anteriormente.

O aumento da concentração desses intermediários corresponde ao início da etapa rápida na qual a reação de oxidação termoquímica do fenol ocorre a taxas elevadas. As concentrações desses intermediários atingem um máximo ao mesmo tempo em que se dá a estabilização do pH do efluente (ver Figura 14(b)). Após o registro do máximo das concentrações da hidroquinona e catecol, observa-se imediatamente a redução acentuada destas em todas as condições operacionais de excesso de AR e de vazão do combustível utilizada, cabendo aqui as mesmas interpretações dadas no parágrafo 5.2.1.

Os resultados obtidos na quantificação das concentrações de hidroquinona e catecol produzidos, mostram uma taxa de formação desses compostos orgânicos que aumenta com a redução do excesso AR, para uma vazão de gás natural de 3 m<sup>3</sup>/h. Para uma vazão de combustível de 4 m<sup>3</sup>/h, houve inversão dos resultados, ocorrendo um aumento da taxa de produção da hidroquinona e do catecol ao aumentar-se o excesso de AR de 10 para 40 %.

A redução da taxa de formação da hidroquinona com aumento do excesso de AR de 10 para 40 %, para a vazão de combustível de 3 m<sup>3</sup>/h (ver Figura 16 (b)), deve-se possivelmente que uma parte da quantidade de hidroquinona produzida é transformada em ácidos, visto a elevada quantidade de oxigênio transferida na condição de 40 % de excesso de AR, e a conseqüente redução do pH, sendo esta confirmada pela sua medição direta (ver Figura 14(b)). A mesma explicação pode ser feita quanto à evolução da formação do catecol com aumento do excesso de AR, para a vazão de combustível de 3

$\text{m}^3$  (ver Figura 16(a)). O uso de uma vazão de combustível de  $4 \text{ m}^3/\text{h}$  levou desta vez ao aumento da taxa de produção de hidroquinona (ou catecol) com aumento do excesso de ar de 10 para 40 %, resultado inverso daquele obtido com a vazão de  $3 \text{ m}^3/\text{h}$ . Tal fato pode encontrar a sua interpretação que na condição da vazão de combustível de  $4 \text{ m}^3/\text{h}$ , uma parte da quantidade da hidroquinona (ou catecol) formada é oxidada em ácidos com redução do pH conforme mostrado pela Figura 14(b), reduzindo, assim, a taxa de formação da hidroquinona (ou catecol) em comparação à obtida na condição operacional  $3 \text{ m}^3/\text{h}$  de vazão de combustível. Ao mesmo tempo, o uso de uma vazão de combustível de  $4 \text{ m}^3/\text{h}$  favorece, de um lado, a elevação da taxa de degradação do fenol (ver Figura 15(a)), porém com condição de menor produção de hidroquinona (ver Figura 16(b)), e catecol, (ver Figura 16(a)), de outro lado. A elevação de excesso de AR de 10 para 40 %, para a vazão de combustível de  $4 \text{ m}^3/\text{h}$ , implica um aumento da taxa de transferência de oxigênio para a fase líquida, oferecendo condições adequadas de oxidação da hidroquinona (ou catecol).

### **5.3. Efeito da razão molar fenol/ $\text{H}_2\text{O}_2$ (R) sobre a eficiência do processo DiCTT**

A terceira variável operacional estudada neste trabalho foi à razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2$ /Fenol (R), isto é, a quantidade inicial de peróxido de hidrogênio adicionada ao efluente líquido. Os perfis da taxa de degradação do fenol e conversão do COT foram elaborados utilizando-se quatro diferentes valores da razão molar no sistema de tratamento de oxidação termoquímica gás/líquido da planta piloto DiCTT. Nesta etapa da pesquisa, foi avaliada a influência da quantidade inicial de peróxido de hidrogênio adicionada ao efluente líquido no início do processo de oxidação termoquímica, sobre a taxa de degradação do fenol e conversão do COT, sendo as características operacionais

do processo mostradas na Tabela 7. Nesta terceira etapa da pesquisa, fixou-se a vazão do combustível em 4 m<sup>3</sup>/h e o excesso de AR (E) em 40%, visto que, os melhores resultados, em termos de tempo operacional de processo, tanto na degradação do fenol como na conversão do COT, foram obtidos nas etapas anteriores nestas condições.

Tabela 7 - Características operacionais da unidade de tratamento de efluentes líquidos para o estudo da razão molar fenol/peróxido de hidrogênio.

Processo	Vazão de gás natural Q <sub>GN</sub> (m <sup>3</sup> /h)	Excesso de AR (%)	Vazão de efluente Q <sub>L</sub> (L/h)	Concentração inicial de Fenol C <sub>pho</sub> (ppm)	Razão molar estequiométrica [Fenol]/[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] R (%)
P44000-MO1	4	40	170	500	00
P44025-MO1	4	40	170	500	25
P44050-MO1	4	40	170	500	50
P44075-MO1	4	40	170	500	75

### 5.3.1. Efeito da razão molar peróxido de hidrogênio/ fenol (R) sobre o pH e a temperatura do efluente líquido

A Figura 17(a) mostra a evolução da temperatura do efluente líquido ao longo do processo. Nela, observa-se que a concentração inicial de peróxido de hidrogênio usada não afeta a curva de aquecimento da fase líquida. Este resultado já era esperado, pois a concentração inicial de peróxido de hidrogênio usada nos diferentes experimentos, não é suficiente para mudar significativamente as propriedades químicas e físicas do efluente, visto que foram mantidas fixas as demais variáveis do processo.

A curva do perfil do pH (ver Figura 17(b)) mostra que a razão molar do peróxido de hidrogênio/fenol exerce uma influência considerável na dinâmica de formação de ácidos orgânicos. À medida que se aumenta a quantidade inicial de peróxido de hidrogênio, o perfil do potencial hidrogeniônico do efluente diminui de forma mais acentuada mesmo durante a etapa lenta, ou seja, durante o período de indução.

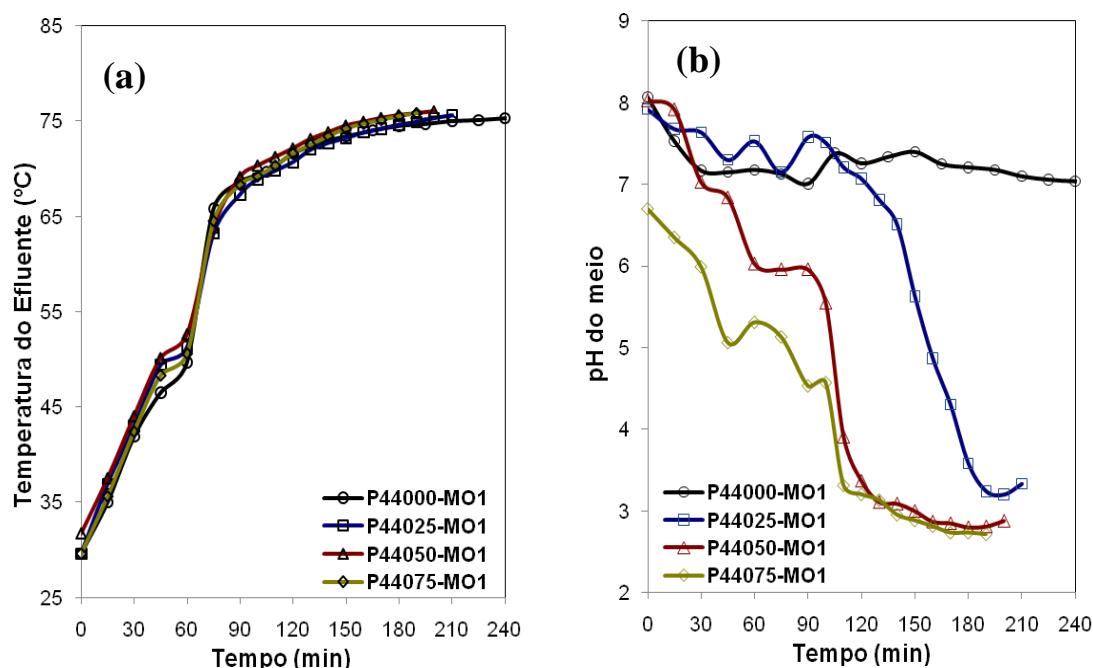


Figura 17 - Evolução da temperatura (a) e do pH (b) do efluente em função do tempo de operação;  $E = 40\%$ ,  $Q_{GN} = 4\text{m}^3/\text{h}$ ;  $R = 0, 25, 50$  e  $75\%$ .

Para o ensaio sem a presença de peróxido de hidrogênio ( $R = 0$ ), não se observou uma variação apreciável dos valores do pH, ressaltando a importância da presença do agente oxidante no processo reacional. Novamente, as explicações para a redução do pH são as mesmas discutidas nas seções anteriores, ou seja a formação de ácidos formados a partir da oxidação dos intermediários produzidos durante a degradação termoquímica do fenol.

### 5.3.2. Efeito da razão molar peróxido de hidrogênio/ fenol ( $R$ ) sobre a degradação do fenol e conversão do COT

As Figuras 18(a) e 18(b) mostram o perfil de degradação do fenol e da fração residual do COT em função do tempo, para diferentes valores de razão molar de fenol/peróxido de hidrogênio ( $R$ ) analisados.

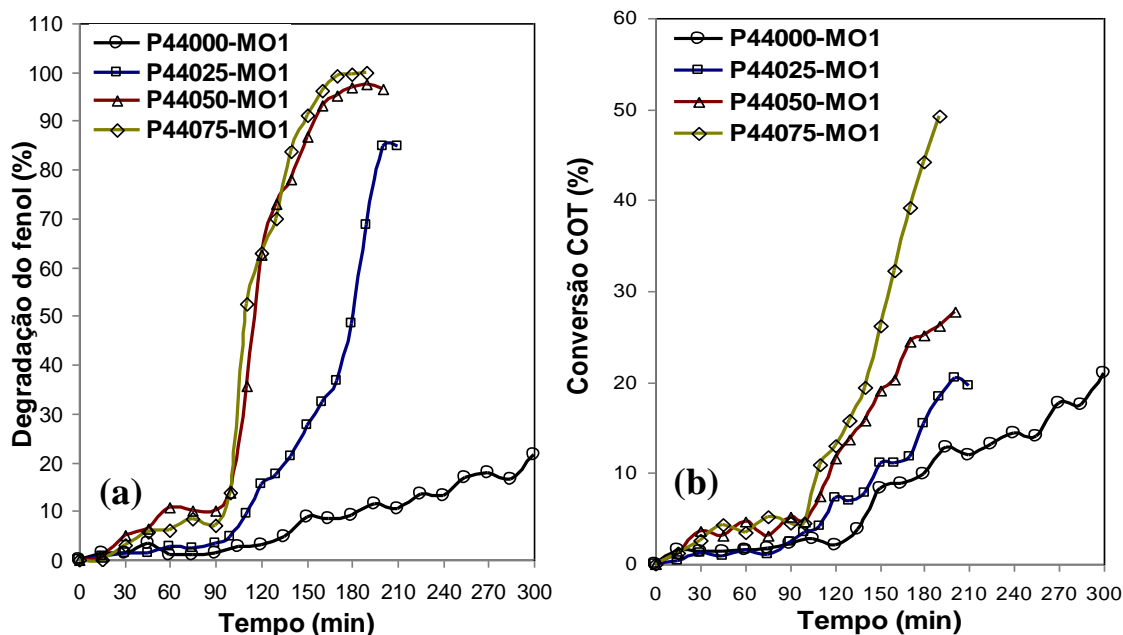


Figura 18 – Evolução da degradação do fenol (a) e do teor de carbono orgânico (COT) (b) em função do tempo de operação;  $E = 40\%$ ,  $Q_{GN} = 4\text{m}^3/\text{h}$ ;  $R = 0, 25, 50$  e  $75\%$ .

Pode-se identificar-se nessas figuras, as duas etapas vistas nas seções anteriores, ou seja, a etapa lenta ou período de indução que termina no tempo operacional de 90 min aproximadamente, e temperatura do líquido reacional em torno de  $70 \pm 2^\circ\text{C}$ , e a segunda etapa ou etapa rápida, na qual são obtidas elevadas taxas de degradação do fenol e de redução da carga orgânica do efluente. Evidencia-se, também, que as velocidades das taxas de degradação do fenol e da redução da carga orgânica crescem com aumento da razão estequiométrica  $R$ .

A Figura 18(a) mostra que o aumento da razão estequiométrica do peróxido de hidrogênio de 0 % para 50 % interfere substancialmente na taxa de degradação do fenol, onde se verifica que para um valor de  $R = 50\%$ , a degradação completa do composto orgânico é alcançada num tempo de processo de aproximadamente 200 min. Ainda, com análise da mesma figura, nota-se que para uma razão molar de fenol/peróxido de 75 %, a velocidade de degradação do fenol torna-se praticamente constante. Outrossim na ausência do peróxido de hidrogênio ( $R = 0$ ), a taxa de degradação do fenol não passa de



13 % para um tempo operacional de 240 min. Já para  $R = 25$  %, a taxa de degradação do fenol ficou em torno de 85 % para um tempo operacional de 210 min.

As taxas de redução do teor de carbono orgânico residual (ver Figura 18(b)) são afetadas de forma direta pela quantidade de oxidante utilizada. A redução da carga orgânica é maior para maiores valores de  $R$ , alcançando aproximadamente 50 % de redução para  $R = 75$  %, 46 % maior quando comparado com o valor obtido para  $R = 50$  % para um tempo operacional em torno de 190 min. Para  $R = 0$  % e 25 %, as taxas de redução da carga orgânica ficaram em torno de 19 % e 13 % respectivamente, para um tempo operacional de processo em torno de 200 min.

Relacionando a Figura 18(a) com a Figura 18(b), nota-se que as taxas de degradação do fenol são menos sensíveis à grande disponibilidade do agente oxidante do que as taxas de redução do teor de carbono orgânico total residual. A razão molar por volta de 50 % é suficiente para a conversão completa do fenol, mas o teor do COT residual permanece ainda alto, por volta de 70 %, nas mesmas condições operacionais. O acréscimo do peróxido de hidrogênio aumenta as taxas de mineralização do mesmo, alcançando teores de carbono orgânico residual mais baixo à medida que se aumenta a concentração do oxidante, atingindo 50 % de mineralização para  $R = 75$  %.

Outro ponto importante, que deve ser abordado é que a ausência do peróxido de hidrogênio, envolvem a obtenção de baixas taxas, tanto de degradação do fenol como da redução do COT, mostrando que a adição do peróxido de hidrogênio é de suma importância para o processo DiCTT, deixando este oxidante de ser mero coadjuvante, como foi considerado inicialmente, e sim uma fonte importante de geração dos radicais hidroxilas, essenciais nos POA como o processo DiCTT.

### 5.3.3. Efeito da razão molar fenol/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (R) sobre a formação de intermediários

As Figuras 19(a) e 19(b) expressam os resultados obtidos na quantificação das concentrações de catecol e da hidroquinona, respectivamente. Constate-se que para valores mais elevados de R (50 % e 75 %), o processo reacional proporciona o aparecimento destas espécies com um menor tempo operacional, além de reduzir também o tempo a partir do qual estes intermediários são, pela sua vez, oxidados, obtendo-se os menores valores de concentração ao final do processo para a razão estequiométrica R de 75 %. Este fato sugere que como a taxa de degradação do fenol é praticamente a mesma para ambos os casos (R = 50 % e R = 75 %), a redução da quantidade de catecol e hidroquinona se deve possivelmente à oxidação desses intermediários em ácidos, sendo estes últimos, por sua vez, mineralizados, com conseqüente diminuição dos valores do COT do efluente líquido fenólico, conforme observado na Figura 18(b).

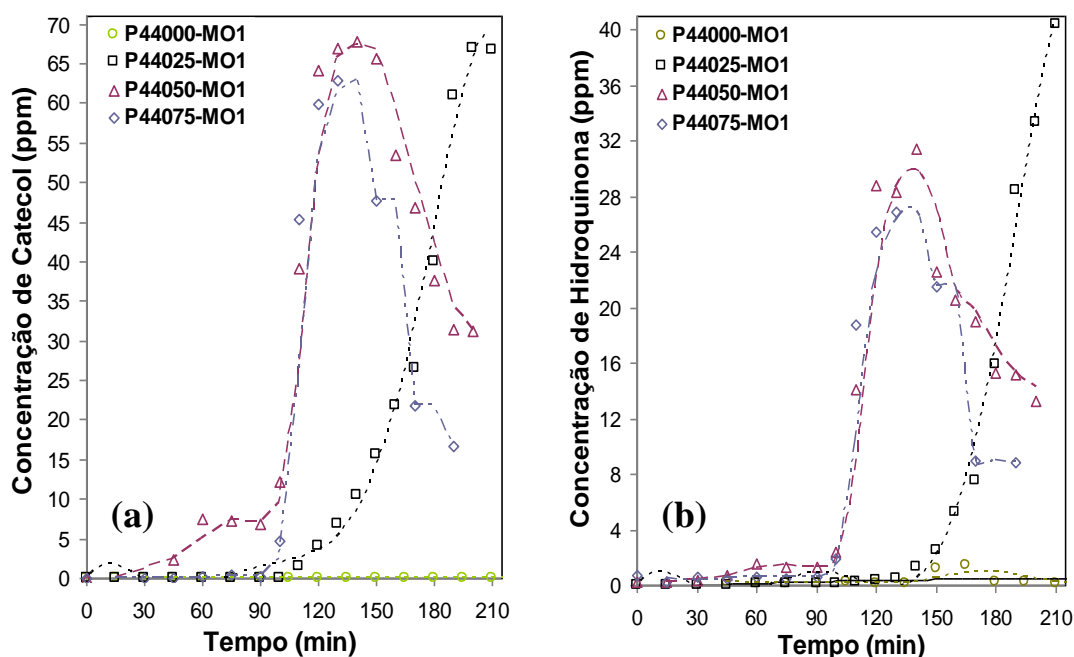


Figura 19 - Evolução da concentração de catecol (a) e hidroquinona (b) em função do tempo de operação; E = 40%, Q<sub>GN</sub> = 4m<sup>3</sup>/h ; R = 0, 25, 50 e 75%.

As concentrações máximas de catecol e hidroquinona foram obtidas para uma razão molar fenol/peróxido de hidrogênio de 25 % no tempo operacional aproximado de 200 min. Para R igual a 50 e 75 %, as concentrações máximas desses intermediários foram obtidas por volta de 140 min (ver Figura 19(a) e 19(b)). Em todos os casos citados anteriormente, a concentração de catecol formado é maior que a de hidroquinona. Para o valor de R de 25 %, o tempo operacional usado neste ensaio não foi suficiente para identificar claramente o tempo de obtenção da produção máxima da hidroquinona e catecol.

Nota-se também nas Figuras 19(a) e 19(b), que na ausência do oxidante ( $R = 0$ ) a produção dos dois intermediários é praticamente nula, conduzindo, conseqüentemente a uma formação de ácidos orgânicos insignificante. Isso corrobora com o perfil da curva da evolução de potencial hidrogeniônico durante a oxidação do fenol para este ensaio, onde é registrado um variação dos valores do pH desprezível ao longo do tempo operacional (ver Figura 17(b)). Observa-se, ainda, nas Figuras 18(b) e 18(a), que as taxas de redução da carga orgânica e de degradação do fenol ficaram em torno de 21 % ao final do tempo operacional de 300 min, indicando claramente que a mineralização do poluente orgânico (fenol) é o mecanismo reacional predominante no processo operando sem a presença do oxidante ( $H_2O_2$ ), considerando, a inexpressiva formação de intermediários, e a insignificante variação do pH.

Esta análise pode ser comprovada com a comparação do teor de carbono orgânico residual do meio reacional com o teor de carbono orgânico residual contido no fenol, sendo este calculado a partir das concentrações medidas por cromatografia em fase Líquida de Alta Eficiência (ver Figura 20). Como o teor de carbono orgânico residual do meio possui valores próximos aos do teor de carbono orgânico residual do

fenol, pode-se afirmar então que a totalidade de carbono orgânico presente no meio é de origem fenólica, que ainda não foi degradada. Pelo balanço de carbono total, pode-se afirmar que, nas condições operacionais sem uso de peróxido de hidrogênio ( $R = 0$ ), praticamente todo o fenol é convertido em carbono inorgânico, na forma de  $\text{CO}_2$ . Uma possível justificativa para este fenômeno está na natureza da reação. A presença de radicais livres na oxidação termoquímica do fenol tem como papel ser um o facilitador da reação. A maior disponibilidade de peróxido de hidrogênio no meio reacional facilita a obtenção de radicais livres, fazendo a reação proceder de maneira mais rápida. Esta reação rápida, de alguma maneira, acelera a reação de formação de espécies químicas orgânicas, mas a taxa de mineralização permanece a mesma, pois é uma etapa essencialmente lenta, tornando a contribuição da mineralização menos importante na degradação do fenol.

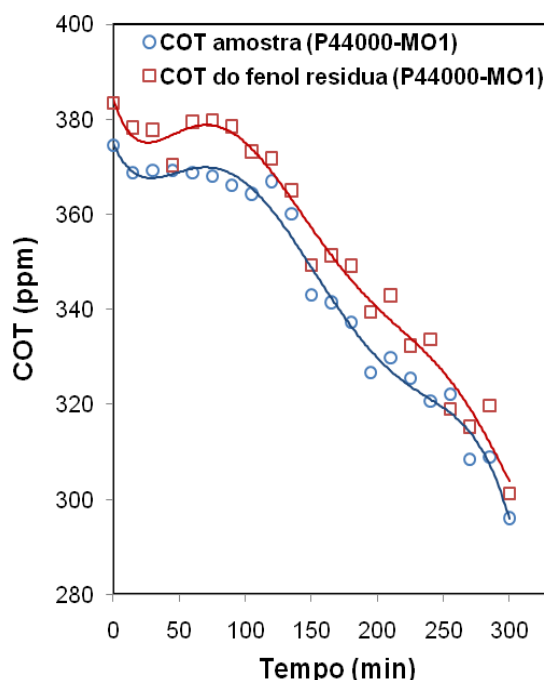


Figura 20 - Comparação do teor de COT residual do meio com o teor de carbono orgânico residual do fenol em função do tempo de processo;  $E = 40\%$ ,  $Q_{GN} = 4\text{m}^3/\text{h}$ ,  $R = 0$ .

#### **5.4. Efeito da temperatura inicial do efluente líquido sobre a eficiência do processo DiCTT**

Nesta etapa da pesquisa foi investigado o efeito da temperatura inicial do efluente líquido sobre a eficiência do processo de Tratamento Térmico por Contato Direto, utilizando-se o Modo Operatório 2, anteriormente descrito no parágrafo 4.2.2. As condições operacionais são discriminadas na Tabela 8 e os resultados são apresentados a seguir:

Tabela 8 - Características operacionais da unidade de tratamento de efluentes líquidos para o estudo do efeito da temperatura inicial do efluente líquido.

<b>Processo</b>	<b>Razão molar estequiométrica [Fenol]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] R (%)</b>	<b>Temperatura inicial do efluente líquido (°C)</b>	<b>Adição de peróxido</b>
<b>P44050-MO1</b>	<b>50</b>	<b>31,7</b>	<b>Início</b>
<b>P44050-MO2</b>	<b>50</b>	<b>58,4</b>	<b>Início</b>

Todos os experimentos nesta etapa de pesquisa foram realizados com uma vazão de combustível ( $Q_{GN}$ ) de 4 m<sup>3</sup>/h, vazão do efluente ( $Q_L$ ) de 170 L/h, concentração inicial de fenol ( $C_{pho}$ ) de aproximadamente 500 ppm e excesso de AR de 40 %.

##### **5.4.1. Efeito da temperatura inicial do efluente sobre a evolução do perfil de temperatura do efluente líquido**

A Figura 21 mostra a evolução do perfil da temperatura do efluente em função do tempo para o ensaio P44050-MO2 comparando-se com os resultados obtidos com o ensaio P44050-MO1. Estes dois ensaios diferem somente no modo operatório utilizado.

Na Figura 21, observa-se que o perfil da temperatura do efluente líquido utilizando a Modo Operatório 2 segue a mesma tendência que a do perfil de temperatura obtido com uso da Modo Operatório 1, alcançando a temperatura de estabilização em torno de 76 °C, em um tempo menor, considerando esta como sendo a temperatura de

equilíbrio termoquímico do processo. Tal comportamento era esperado, visto que, a temperatura inicial do efluente líquido no Modo Operatório 2 é muito superior a usada na Modo Operatório 1.

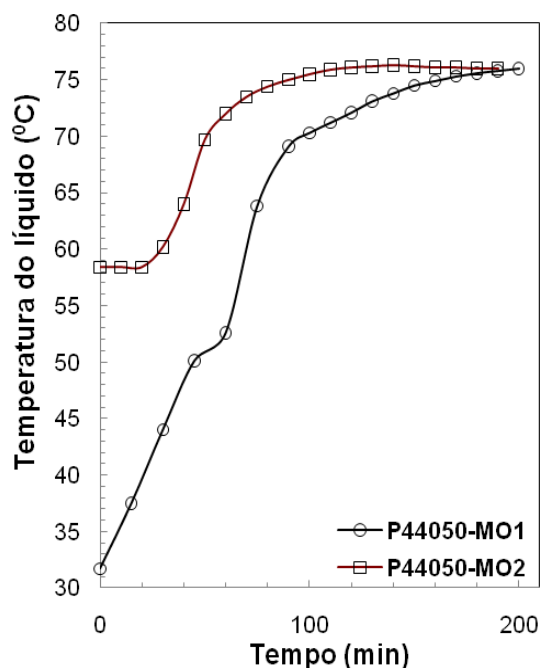


Figura 21 - Evolução da temperatura do efluente líquido em função do tempo de operação, para os Modos Operatórios 1 e 2;  $E = 40\%$ ;  $Q_{GN} = 4\text{m}^3/\text{h}$ ;  $R = 50\%$ .

#### **5.4.2. Efeito da temperatura inicial do efluente sobre o perfil da taxa de degradação do fenol**

Na Figura 22, tem-se o perfil da degradação do fenol em função da temperatura do efluente líquido para os ensaios P44050-MO1 e P44050-MO2.

Nota-se que quando feita a comparação dos perfis obtidos para os dois modos operatórios utilizados neste trabalho para as mesmas condições operacionais, tem-se o aumento da velocidade de degradação do fenol em um tempo operacional de processo menor, quando comparado ao obtido aplicando o Modo Operatório 1, como era de se esperar, já que, no Modo Operatório 2 inicia-se o processo em uma temperatura de 58,4 °C e no Modo Operatório 1 está é de somente 31,7 °C, ocasionando a redução do

período de indução. A conversão completa do fenol foi obtida aos 120 min de tempo de processo enquanto com o Modo Operatório 1 este é de 180 min.

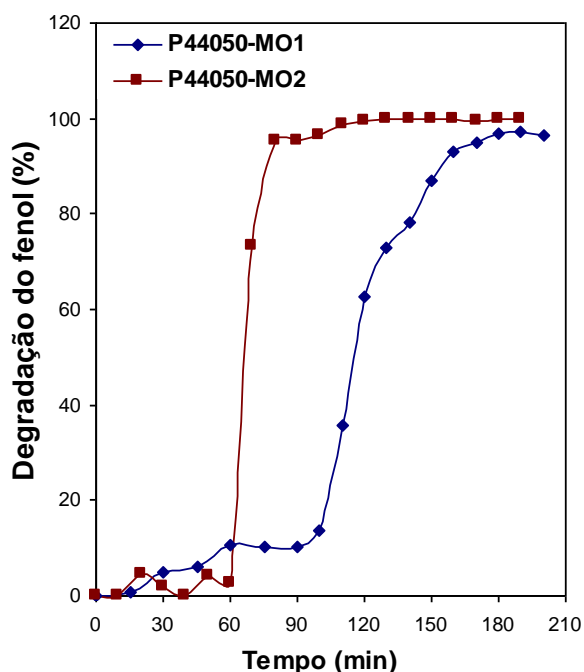


Figura 22 - Evolução da degradação do fenol em função do tempo de operação, para os modos operatórios 1 e 2;  $E = 40\%$ ;  $Q_{GN} = 4\text{m}^3/\text{h}$ ;  $R = 50\%$ .

### **5.4.3. Efeito da temperatura inicial do efluente líquido sobre a formação de intermediários**

As Figuras 23(a), (b) e (c), mostram o efeito da temperatura inicial do efluente líquido sobre o perfil da formação dos intermediários, catecol, hidroquinona e p-benzoquinona, respectivamente, aplicando-se o Modo operatório 2. Observa-se que além da redução do tempo operacional para produção dos mesmos, houve um aumento da concentração máxima comparando-se com o ensaio realizado adotando o Modo Operatório 1, sendo esta elevação de 45 %, 10 % e 1146 % para o catecol, hidroquinona e p-benzoquinona, respectivamente, passando do MO1 ao MO2. Após atingir concentrações máximas, os compostos intermediários catecol e hidroquinona são por sua vez oxidados, reduzindo assim as suas respectivas concentrações. Comparando-se

os procedimentos MO2 e MO1, constata-se que com aplicação do Modo Operatório 2, à redução das concentrações desses intermediários ocorreu em tempos menores, com valores finais das concentrações menores, aos obtidos com uso do Modo Operatório 1.

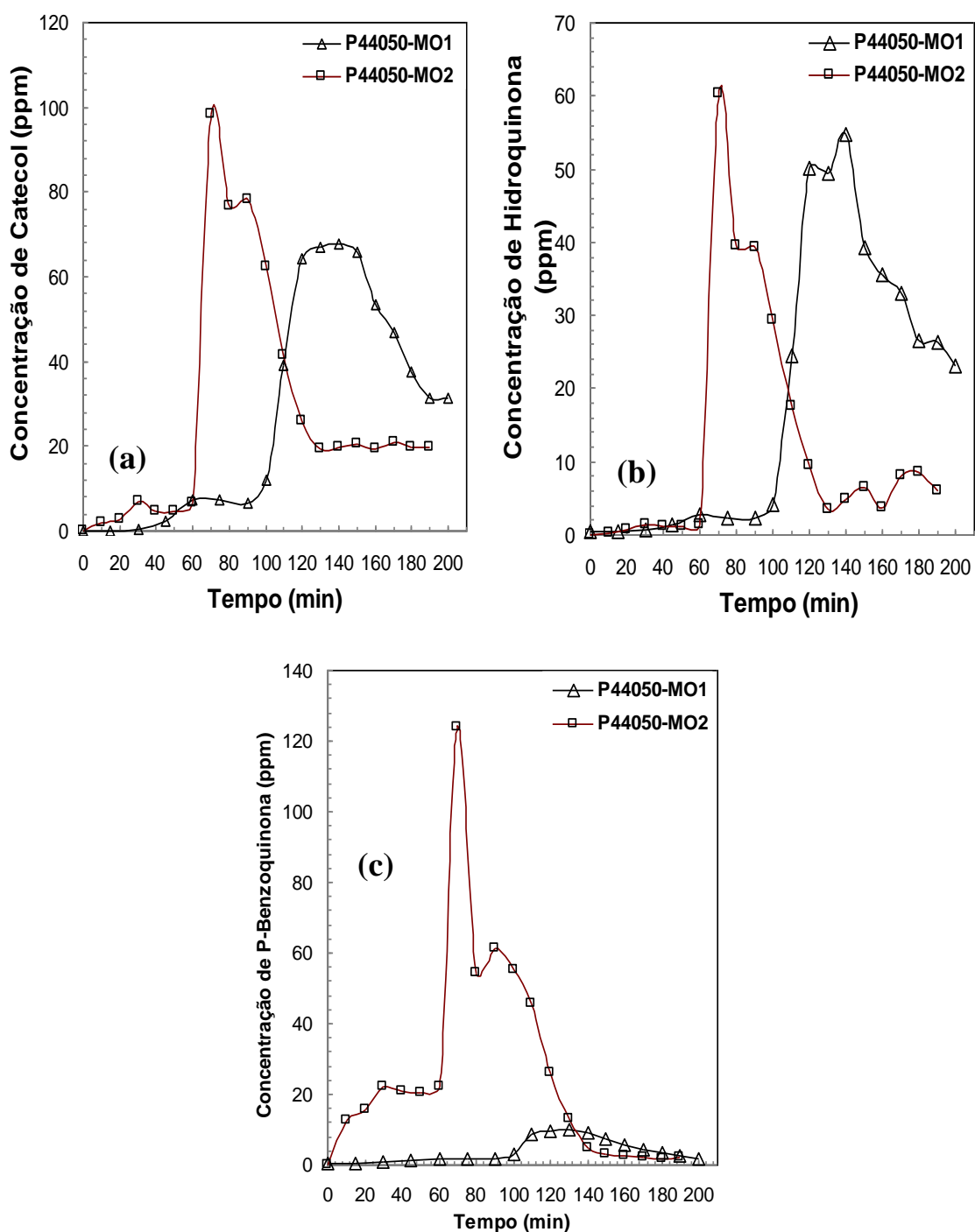


Figura 23 – Efeito da temperatura inicial sobre a evolução da concentração do: (a) catecol, (b) hidroquinona e (c) p-benzoquinona em função do tempo de operação, para os Modos Operatórios 1 e 2;  $E = 40\%$ ;  $Q_{GN} = 4\text{m}^3/\text{h}$ ;  $R = 50\%$ .



Assim, houve, com aplicação do MO2, redução da concentração final de 37 % e 77 % para o catecol e hidroquinona, respectivamente, no tempo operacional de 180 min, quando comparado aos valores obtidos com o Modo Operatório 1. Já a parabenzoquinona após a grande produção da mesma, esta sofre esta uma forte oxidação alcançando valores finais muito baixos e praticamente iguais as do processo utilizando o Modo Operatório 1.

Analisando estas as figuras, pode-se observar também que o tempo necessário para o aumento da concentração desses intermediários coincide com o tempo de aumento expressivo da taxa de degradação do fenol, por volta dos 60 min no início do processo (P44050-MO2), sendo menor que o tempo necessário para o aumento destas concentrações quando se usa o MO1, ensaio P44050-MO1, como era esperado.

Ao compara-se os processos desenvolvidos com uso dos dois modos operatórios, 1 e 2, destaca-se o parâmetro operacional temperatura inicial da fase líquida que teve como principal efeito a redução do período de indução com conseqüente diminuição do tempo operacional necessário para a atingir a completa degradação do fenol, com elevação das concentrações de catecol, hidroquinona e p-benzoquinona formados.

Vale salientar que mesmo começando o processo com temperatura inicial do líquido mais alta com o Modo Operatório 2 em comparação ao Modo Operatório 1, e obtendo-se assim um tempo menor para o final da etapa lenta e início da etapa rápida, contudo nos dois procedimentos, as temperaturas finais da etapa lenta ficaram delimitadas pelo intervalo de  $70 \pm 2$  °C.

## **5.5. Efeito do modo de adição do $H_2O_2$ ao efluente líquido sobre a eficiência do processo DiCTT**

Nesta etapa da pesquisa foi estudado o efeito da adição da quantidade necessária do peróxido de hidrogênio para o processo em alíquotas e em intervalos preestabelecidos ao longo do processo. O volume total de peróxido a ser adicionado foi dividido em alíquotas que foram sendo colocadas a cada 30 minutos desde o início. As condições operacionais são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Características operacionais da unidade de tratamento de efluentes líquidos para o estudo do efeito da adição em alíquotas do  $H_2O_2$  ao efluente líquido.

Processo	Razão molar estequiométrica [Fenol]/[ $H_2O_2$ ] R (%)	Temperatura inicial do efluente líquido (°C)	Adição de peróxido
P44050-MO2	50	58	Início
P44050-MO2**	50	62	Alíquotas

\*\* adição de  $H_2O_2$  em alíquotas no início e a cada 30min durante o desenvolvimento do processo.

### **5.5.1. Efeito do modo de adição do $H_2O_2$ ao efluente sobre a evolução do perfil de temperatura do efluente líquido**

A Figura 24 mostra a evolução do perfil da temperatura do efluente em função do tempo para o ensaio P44050-MO2\*\*, comparando-se com os resultados obtidos com o ensaio P44050-MO2.

Da Figura 24, observa-se que o perfil da temperatura do efluente líquido utilizando o Modo Operatório 2 para os ensaios P44050-MO2 e P44050-MO2\*\*, não foi afetado pela forma de adição do oxidante, pois seguem uma mesma tendência, como era esperado. Esse resultado já era esperado, visto que a quantidade de  $H_2O_2$  adiciona ao sistema, tanto em alíquotas no decorrer do processo, como no início é muito pequena quando comparada à quantidade de efluente utilizada.

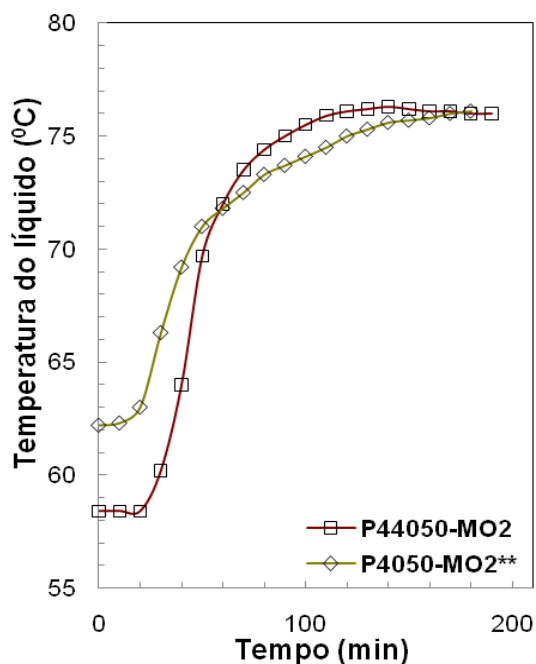


Figura 24 - Evolução da temperatura do efluente líquido em função do tempo de operação, para os ensaios P44050-MO2\*\* e P44050-MO2; E = 40%;  $Q_{GN} = 4\text{m}^3/\text{h}$  ; R = 50%.

### 5.5.2. Efeito do modo de adição do $\text{H}_2\text{O}_2$ ao efluente líquido sobre o perfil da taxa de degradação do fenol

Na Figura 25, tem-se a comparação entre os perfis de degradação do fenol para os processos P44050-MO2 e P44050-MO2\*\*.

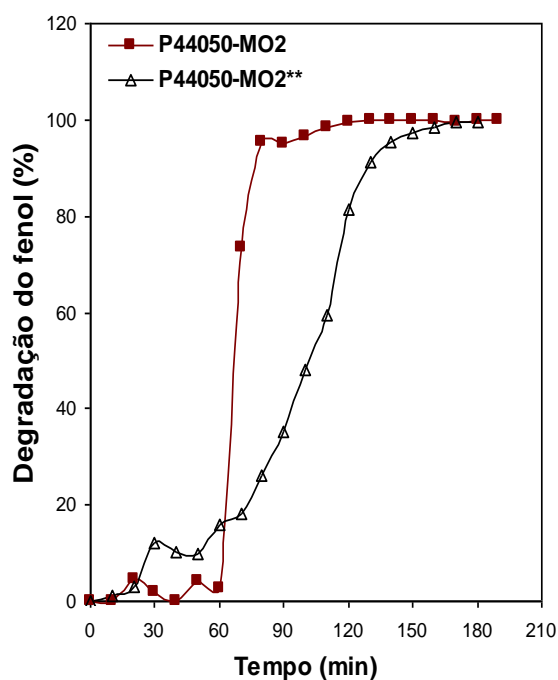


Figura 25 - Evolução da degradação do fenol em função do tempo de operação para os ensaios P44050-MO2\*\* e P44050-MO2; E = 40%;  $Q_{GN} = 4\text{m}^3/\text{h}$  ; R = 50%.

Nela pode-se notar que a velocidade de degradação para o processo em que o  $H_2O_2$  foi adicionado em alíquotas foi menor em comparação ao obtido quando o oxidante foi colocado em sua totalidade no início do processo, obtendo-se um tempo operacional para a completa degradação do fenol maior, em torno de 160 min, indicando que a concentração de peróxido de hidrogênio provavelmente ficou abaixo da mínima necessária durante estes intervalos entre a colocação de uma alíquota e outra. Também pode-se constatar que embora a temperatura inicial do efluente para o processo P44050-MO2 ser de 58 °C, não houve perda significativa do efeito do oxidante mostrando que a concentração do peróxido continuou estável não sendo afetada pela temperatura, o que proporcionou uma concentração ideal do peróxido durante todo o processo, obtendo-se assim uma melhor taxa de degradação do fenol.

### **5.5.3. Efeito do modo de adição do $H_2O_2$ ao efluente líquido sobre a formação de intermediários**

As Figuras 26(a), (b) e (c) mostram, respectivamente, o perfil da formação dos intermediários catecol, hidroquinona e p-bezoquinona adotando o procedimento de adição do peróxido de hidrogênio, em alíquotas (ensaio P44050-MO2\*\*) e comparando a adição do oxidante em uma única alíquota no início do processo (ensaio P44050-MO2). Nelas é possível constatar que a concentração máxima obtidas tanto para o catecol (ver Figura 26(a)) como para hidroquinona (ver Figura 26(b)) são bem parecidas, nos dois ensaios (P44050-MO2\*\* e P44050-MO2), apenas diferindo na velocidade de formação desses intermediários a qual foi mais lenta no ensaio P44050-MO2.

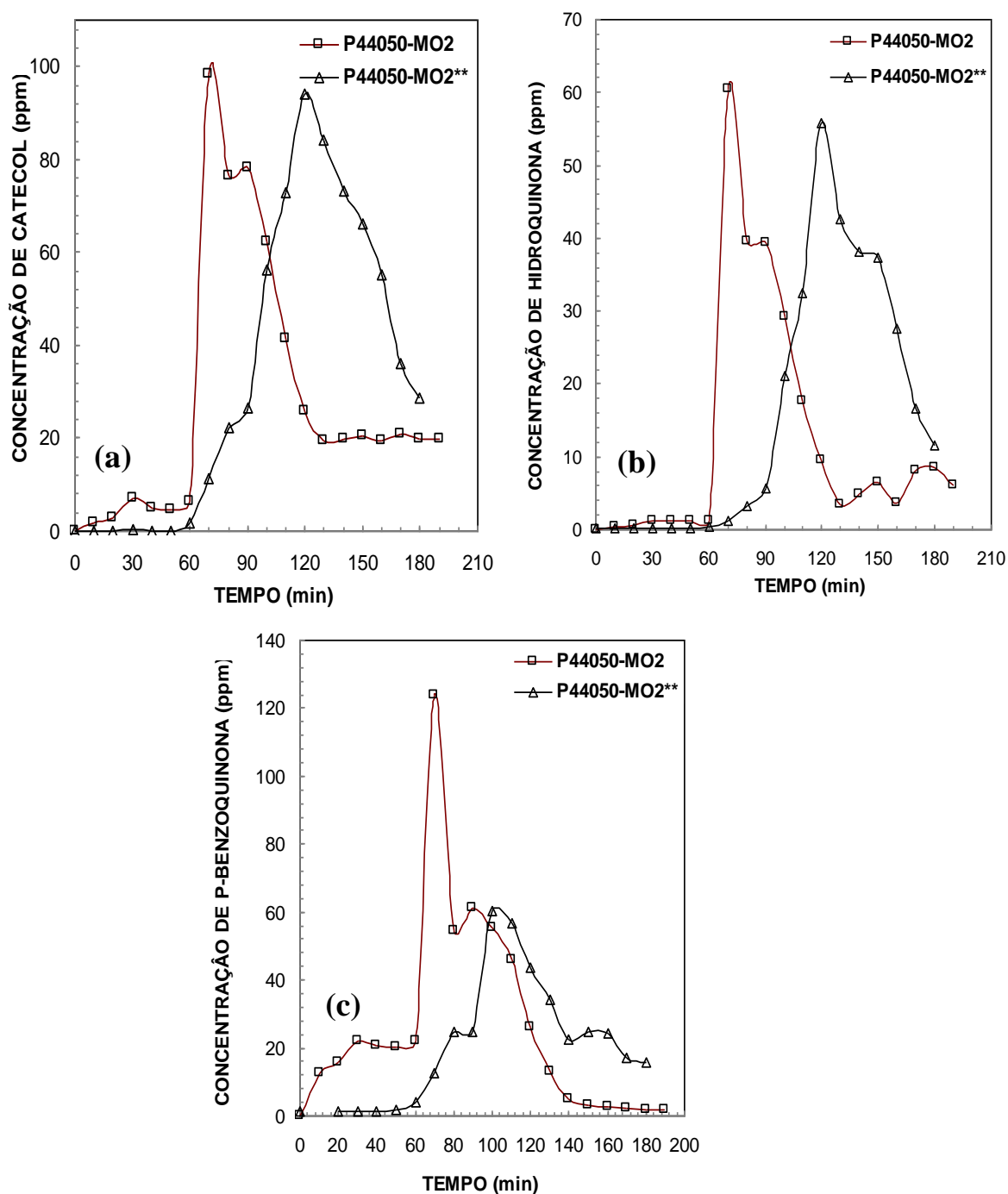


Figura 26 – Comparação entre os processos P44050-M2 e P44050-M2\*\* na formação de catecol (a), hidroquinona (b) e p-benzoquinona (c);  $E = 40\%$ ;  $Q_{GN} = 4\text{m}^3/\text{h}$ ;  $R = 50\%$ .

Outrossim observa-se que ao final do processo obteve-se uma menor concentração para o ensaio em que utilizou no início a adição total do peróxido (P44050-MO2). Já no caso da formação da p-benzoquinona, Figura 26(c), evidencia-se que a produção máxima deste intermediário foi bem menor para o ensaio com adição do peróxido de hidrogênio em alíquota, P44050-MO2\*\*, que no ensaio P44050-MO2, no

entanto, ao final do processo, a concentração de parabenzoquinona é maior no ensaio com adição de  $H_2O_2$  em alíquotas (P44050-MO2\*\*).

### **5.6. Efeito da razão estequiométrica molar fenol/ $H_2O_2$ na eficiência do processo DiCTT utilizando o Modo Operatório 2**

Nesta etapa da pesquisa, foi avaliado o efeito da razão estequiométrica molar fenol/ $H_2O_2$  adotando o Modo Operatório 2. Para tal foi, já desenvolvido o ensaio P44075-MO2, com uma razão estequiométrica de 75 %, e comparando-se com o ensaio P44050-MO2, com uma razão estequiométrica de 50 %. A seguir são apresentados os resultados obtidos na quantificação do efeito do parâmetro R sobre a taxa de degradação do fenol e formação dos interemediários (catecol, hidroquinona e parabenzoquinona)

Tabela 10 - Características operacionais da unidade de tratamento de efluentes líquidos para o estudo do efeito da razão estequiométrica molar fenol/ $H_2O_2$ .

Processo	Razão molar estequiométrica [Fenol]/[ $H_2O_2$ ] R (%)	Temperatura inicial do efluente líquido (°C)	Adição de peróxido
P44050-MO2	50	58	Início
P44075-MO2	75	64	Início

#### **5.6.1. Efeito da razão estequiométrica molar fenol/ $H_2O_2$ sobre a taxa de degradação do fenol**

A Figura 27 mostra o efeito da razão molar de 75 % utilizando o Modo Operatório 2 sobre o perfil de degradação do fenol em comparação ao perfil obtido utilizando R de 50 % para o mesmo modo operatório.

Nela se evidencia que o aumento da razão molar estequiométrica de peróxido de hidrogênio de 50 % (P44050-MO2) para 75 % (P44075-MO2) utilizando-se o Modo Operatório 2, não afeta substancialmente a taxa de degradação do fenol, resultado semelhante ao obtido adotando o Modo Operatório 1, reforçando assim que a elevação

da razão estequiométrica fenol/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 50 % para 75 %, a taxa de degradação do fenol não sofre alteração significativa.

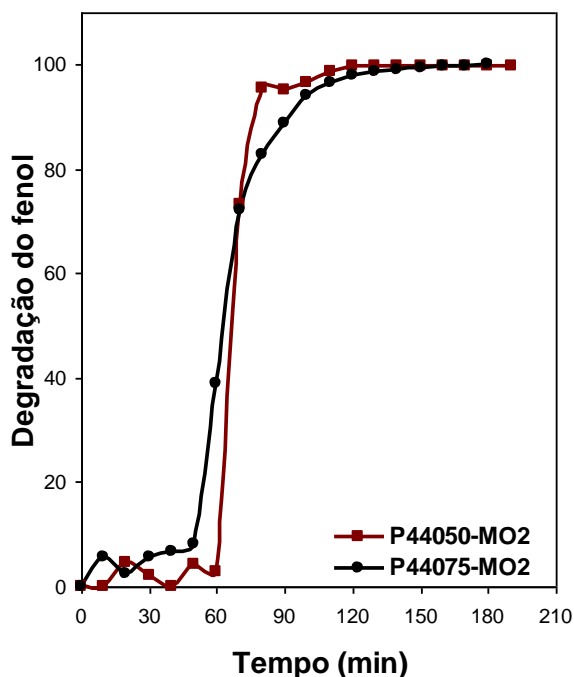


Figura 27 - Efeito da razão molar fenol/peróxido sobre a degradação do fenol utilizando o Modo Operatório 2; E = 40%; Q<sub>GN</sub> = 4m<sup>3</sup>/h ; R = 50% e 75%.

### **5.6.2. Efeito da razão estequiométrica molar fenol/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre a formação de intermediários**

As Figuras 28(a), 28(b) e 28(c), mostram as concentrações de catecol, hidroquinona e p-benzoquinona, respectivamente, geradas no decorrer do desenvolvimento do ensaio P44050-MO2), R=50 % e do P44075-MO2, R=75 % adotando o Modo Operatório 2.

Nessas figuras, é possível concluir que com elevação de R, de 50 % a 75 %, os perfis de concentração do catecol e da hidroquinona não sofrem alterações significativas. No caso da p-bezoquinona a concentração máxima para R = 75 % é bem inferior a obtida com um R de 50 %, porém no final do processo as concentrações alcançam valores próximos nos dois ensaios (P44050-MO2 e P44075-MO2).

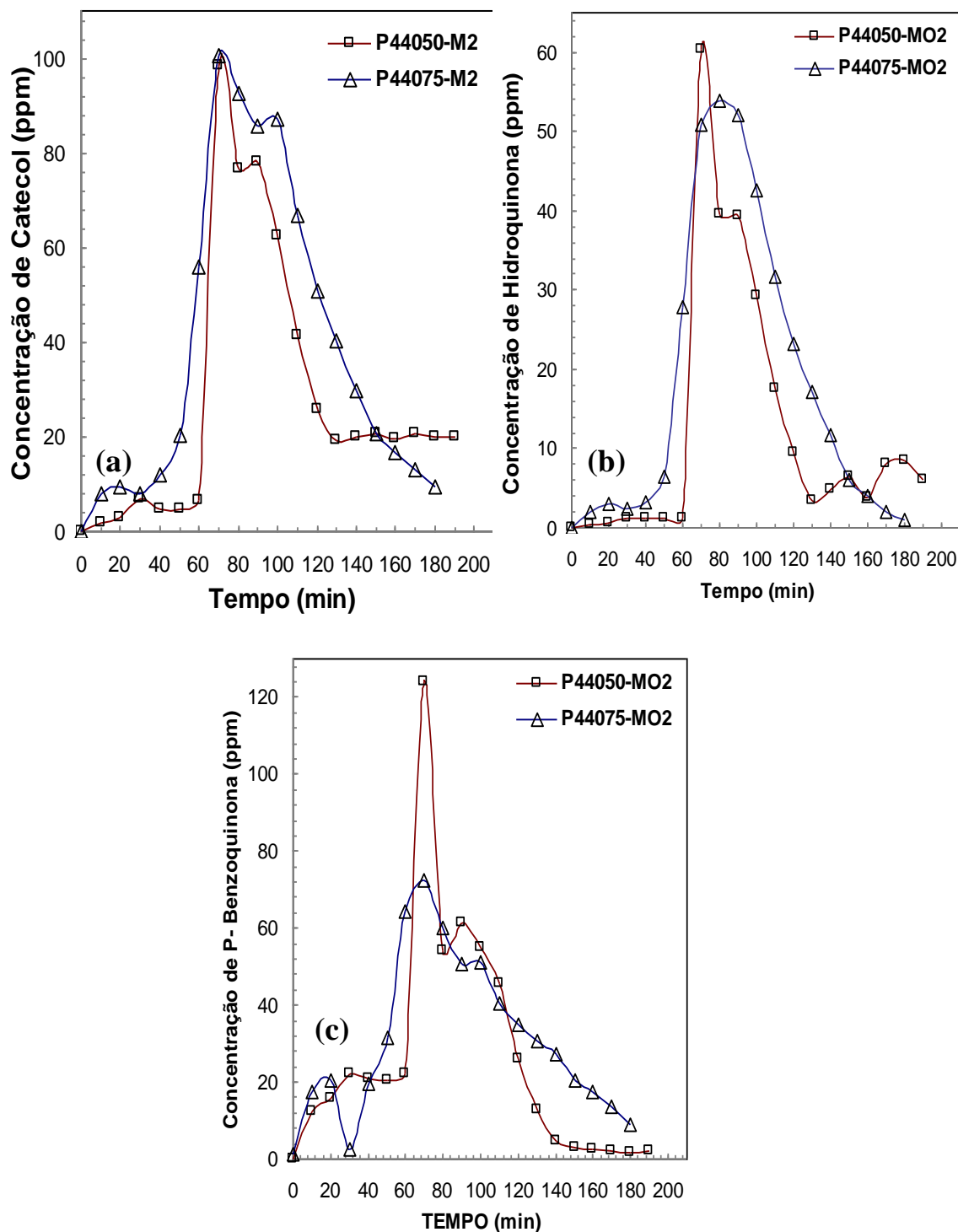


Figura 28 - Efeito da razão molar fenol/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre a formação de catecol (a), hidroquinona (b) e p-benzoquinona (c), utilizando Modo Operatório 2; E = 40%, Q<sub>GN</sub> = 4m<sup>3</sup>/h ; R = 50% e 75%.

## 5.7. Temperatura do início do regime reacional rápido

Nas seções anteriores observa-se que em todos os processos a etapa rápida tem início quando a temperatura do efluente alcança o intervalo de  $70 \pm 2$  °C para a vazão de 4 m<sup>3</sup>/h, independentemente do modo operatório utilizado e das outras variáveis do



processo. As Figuras 29(a) e 29(b) mostram o perfil da degradação do fenol em função da temperatura do efluente para vários ensaios utilizando os modos operatórios 1 e 2.

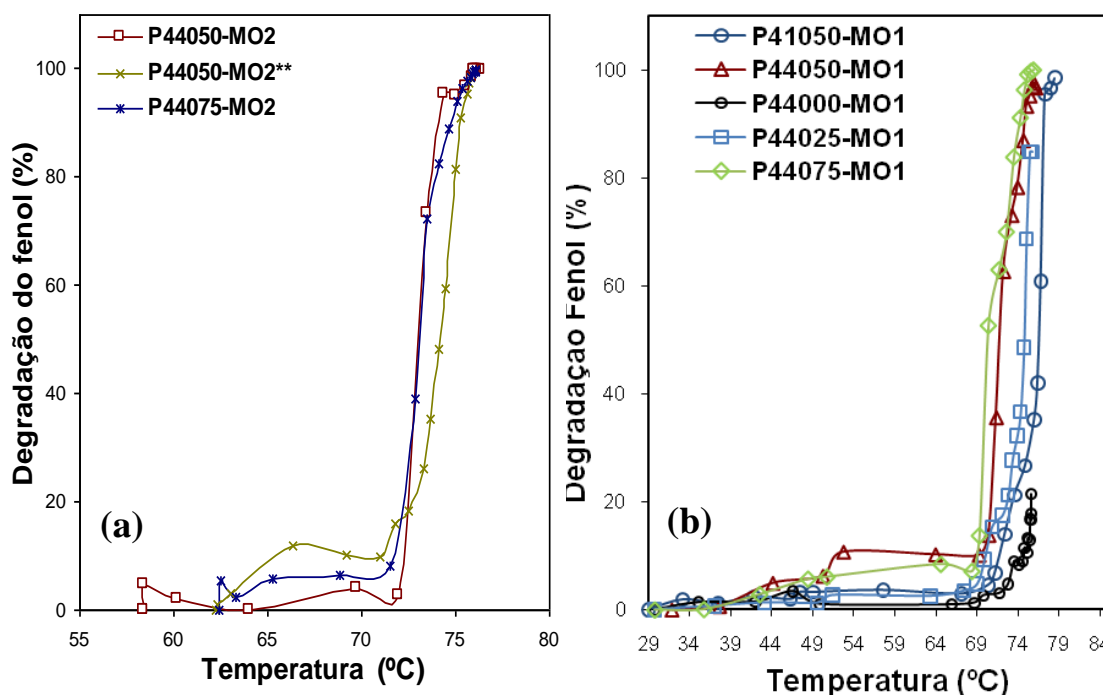


Figura 29 – Evolução da degradação do fenol em função da temperatura; Modos Operatórios 1 e 2.

Nelas, observa-se que o final do período de indução é marcado pelo intervalo de temperatura supracitado. Evidencia-se também que a taxa de degradação do fenol aumenta rapidamente quando a temperatura do efluente alcança valores em torno de 70 °C, caracterizando o início do período do regime rápido da reação.

Este intervalo de temperatura se torna fator determinante para se alcançar taxas de degradação do fenol elevadas, e que quanto mais próximo deste intervalo de temperatura do efluente líquido, ao iniciar o processo, menor será o tempo do período de indução, ou seja da etapa lenta do regime reacional.

## 5.8. Temperatura de início da oxidação dos intermediários formados

Nas Figuras 30(a), 30(b) e 30(c) tem-se os perfis da evolução da concentração do catecol, hidroquinona e p-benzoquinona em função da temperatura para os modos operatórios 1 e 2.

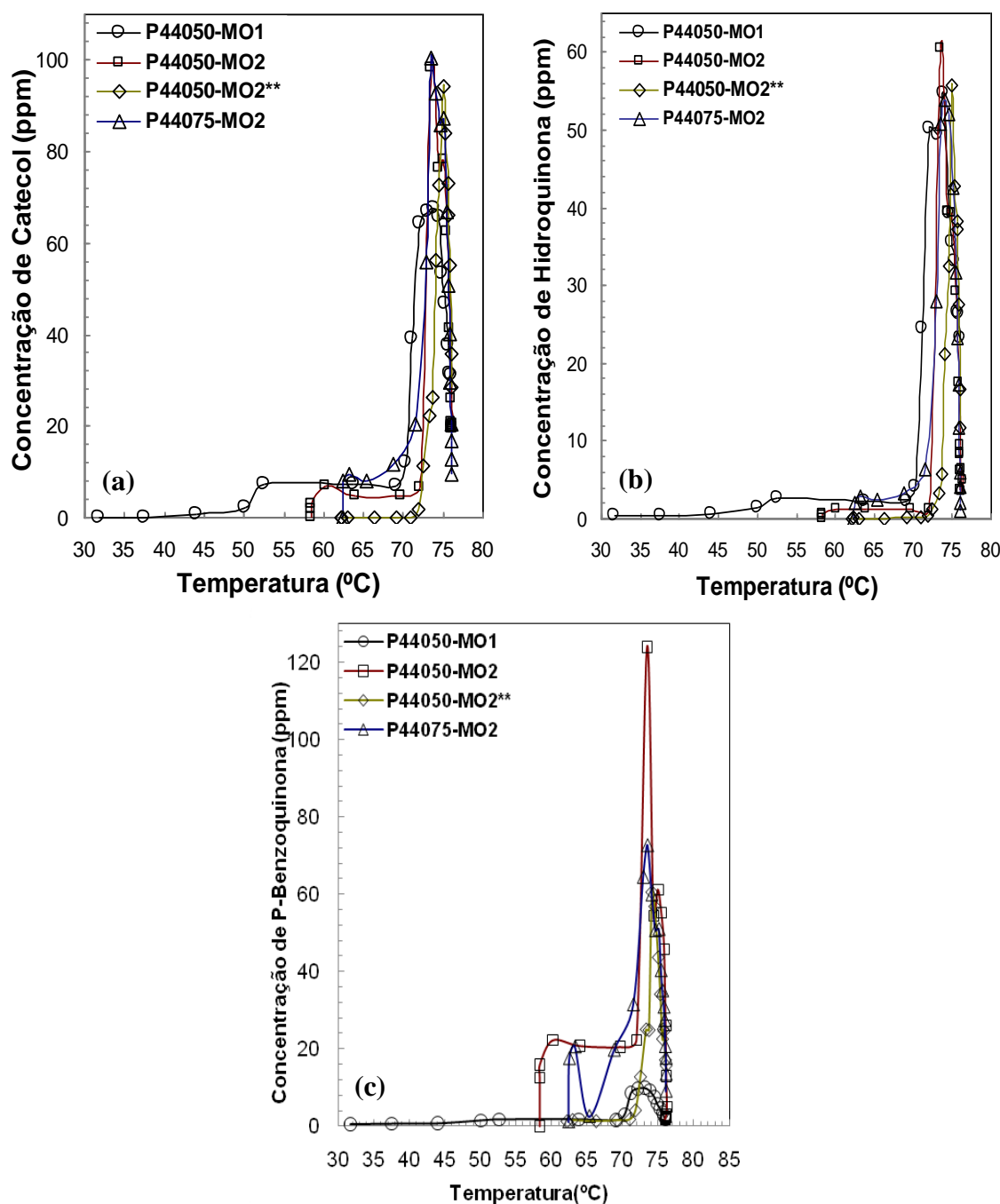


Figura 30 – Evolução da formação e oxidação em função da temperatura dos intermediários: catecol (a), hidroquinona (b) e p-benzoquinona (c).

Nelas, pode-se, identificar claramente dois intervalos de temperaturas distintos. O primeiro, anteriormente discutido, corresponde ao período de indução cujo fim é alcançado na temperatura de  $70 \pm 2$  °C, com início da elevação da taxa de produção dos intermediários (catecol, hidroquinona e p-benzoquinona). O segundo tem começo na temperatura de aproximadamente de  $75 \pm 2$  °C, marcando o início da oxidação acelerada dos próprios intermediários com conseqüente redução das suas respectivas concentrações.

### 5.9. Modelagem Cinética da degradação do fenol

Com o objetivo de verificar a cinética de degradação do fenol foi efetuada uma análise dos dados obtidos da concentração residual do fenol ao longo do processo, sendo esta acompanhada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A modelagem da cinética reacional foi realizada para a condição otimizada da degradação do fenol, com os resultados obtidos no desenvolvimento do ensaio **P44050-MO1**, considerando que a oxidação termoquímica do fenol ocorre em duas etapas: período de indução, correspondendo ao tempo reacional de 6000 s, seguida pela reação rápida entre o tempo de 6000 s e 12000 s (ver Figura 31), adotando-se uma cinética de ordem zero, para a primeira etapa, e uma cinética de ordem 1 (um) para a segunda.

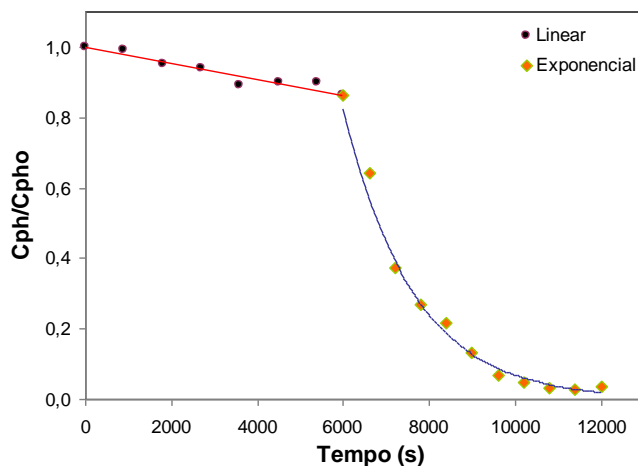


Figura 31 – Perfil da etapa lenta e etapa rápida na degradação do fenol, para o processo P44050-MO1.

Seja:

- 1ª Etapa (lenta, período de indução)

O balanço de massa sobre o fenol no tanque fechado :  $-\frac{dC_{ph}}{dt} = k_o$  (45),

sendo  $k_o$  a constante cinética de ordem zero com  $0 \leq t \leq 6000$  s

- 2ª Etapa (Regime reacional rápido)

O balanço de massa sobre o fenol no tanque fechado:

$$-\frac{dC_{ph}}{dt} = -k_1 C_{ph} \quad (46),$$

sendo  $k_1$  a constante cinética de ordem um com  $6000 < t \leq 12000$  s.

A resolução das equações 45 e 46 resultam, respectivamente, nas equações 47 e 48, apresentadas a seguir:

$$\frac{C_{ph}(t)}{C_{pho_{t=0s}}} = 1 - \frac{k_o t}{C_{pho}} \quad (47)$$

$$-\ln\left(\frac{C_{ph}(t)}{C_{pho_{t=6000s}}}\right) = k_1 \cdot (t - 6000) \quad (48),$$

sendo  $C_{pho_{t=6000s}}$ , a concentração do fenol no tempo 6000 s e  $C_{pho_{t=0s}}$  a concentração do fenol no tempo 0 s.

A constante cinética  $k_o$ , pode ser calculada a partir do coeficiente angular do gráfico de  $-(C_{ph}/C_{pho})$  em função do tempo (t) da etapa lenta do ensaio.

A constante cinética,  $k_1$ , da etapa rápida do ensaio, pode ser calculada a partir do coeficiente angular do gráfico de  $-\ln(C_{ph}/C_{pho})$  em função do tempo (t).

O ajuste das equações, 47 e 48, com os resultados experimentais obtidos, foi feito com o uso do software Maple, sendo os valores de  $k_0$  e  $k_1$  calculados por regressão linear, cujos resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores das constantes de velocidade para as etapas lenta e rápida do processo P44050-MO1.

Etapas	Intervalo de tempo (s)	Valor da constante cinética	$R^2$
Lenta	0 a 6000	$k_0 = 2,2 \times 10^{-5} \text{ mg/L.s}$	0,9226
Rápida	6000 a 12000	$k_1 = 0,63 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	0,9549

Nas Figuras 32(a) e 32(b), observa-se que a linearização dos dados experimentais obtidos foi satisfatória, sendo os valores de  $k_0$  e  $k_1$ , da mesma ordem de grandeza do valor de  $k_0$  de  $5,22 \times 10^{-5} \text{ mg/L.s}$ , obtido por Benali e Guy (2007) na condição de razão estequiométrica de 25%, pois para  $R = 50 \%$  não foi observada a etapa lenta, e do valor de  $k_1$  de  $1,47 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , determinada pelos mesmos autores, nas mesmas condições operacionais do presente trabalho com  $R = 50 \%$ .

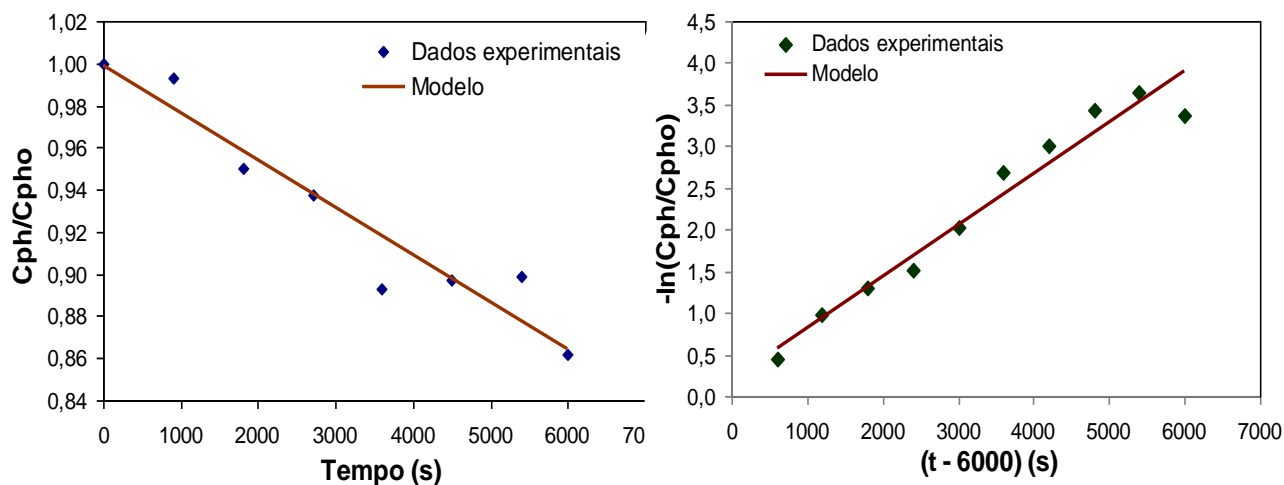


Figura 32 – Linearização dos dados obtidos nas duas etapas do processo P44050-MO1: (a) Etapa lenta e (b), etapa rápida.

## **6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

### **6.1. Conclusões**

A oxidação termoquímica do fenol adotando a técnica de Tratamento Térmico por Contato Direto - DiCTT, se mostrou eficaz na degradação total do composto orgânico, porém, sem alcançar ainda a conversão total da carga orgânica.

Analisando o efeito da vazão de combustível na faixa de 2 m<sup>3</sup>/h a 4 m<sup>3</sup>/h, mostra-se que com o uso da vazão de 4 m<sup>3</sup>/h de gás natural, foram obtidos os maiores valores de degradação do fenol e conversão do carbono orgânico total com menores tempos operacionais, resultados similares aos encontrados por Benali e colaboradores (2000; 2007). O menor tempo operacional requerido para a completa degradação do fenol para vazão de 4 m<sup>3</sup>/h está condicionado à carga térmica proporcionada ao sistema (potência dissipada pelo combustor) o que provoca um aumento mais rápido da temperatura do efluente líquido, sendo alcançado o intervalo de temperatura de  $70 \pm 2$  °C, característico do fim do período de indução, no qual o regime reacional é lento e início da etapa rápida, onde há um aumento expressivo da taxa de oxidação do fenol, atingindo a sua degradação total após aproximadamente 90 min. Os resultados obtidos durante os experimentos mostraram que este intervalo de temperatura só depende da vazão do combustível utilizada, sendo independente do excesso de AR, razão molar fenol/peróxido e temperatura inicial do efluente líquido.

A formação de catecol, parabenzoquinona e hidroquinona durante os ensaios provindos da degradação do fenol, estão de acordo os resultados obtidos por Ochoa e Santos (1998), Benali e colaboradores (2000; 2007) e Devlin/Harris (1984), os quais detectaram também esses intermediários durante seus experimentos, bem como a

formação de ácidos, os quais foram indiretamente evidenciados pela redução do potencial hidrogeniônico ao decorrer dos ensaios realizados com a tecnologia DiCTT.

Já a concentração dos intermediários formados (catecol, hidroquinona e p-benzoquinona), dependem da vazão do combustível, excesso de AR e principalmente da razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio. O início da etapa de produção rápida dos intermediários é condicionado pelo intervalo de temperatura que delimita o fim da etapa lenta (indução) e o começo da etapa rápida ( $70 \pm 2$  °C para  $Q_{GN} = 4$  m<sup>3</sup>/h). Outrossim, foi avaliado em  $75 \pm 2$  °C o intervalo de temperatura a partir do qual os próprios intermediários são, pela sua vez, rapidamente oxidados alcançando as mais baixas concentrações no final do processo com as maiores reduções do teor de carbono orgânico total, para uma razão estequiométrica fenol/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 75 %.

Para a vazão de 3 m<sup>3</sup>/h de gás natural, o intervalo de temperatura de  $66 \pm 2$  °C, se mostrou característico do fim da etapa lenta e o início da etapa rápida a partir do qual elevadas taxas de degradação do fenol são obtidas. Tanto para a vazão de 3 m<sup>3</sup>/h como para 4 m<sup>3</sup>/h, conforme os ensaios, os teores de COT foram menores quando se usa um excesso de AR de 10 %.

Os resultados obtidos mostraram também que a eficiência do processo DiCTT avaliada em termos da degradação do fenol, aumenta com a adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> até a razão molar  $R = 50$  %, onde se atinge a completa degradação do poluente orgânico independentemente da vazão gás natural utilizada. A elevação de R de 50 % para 75 %, não afeta significativamente o perfil de degradação do fenol. A redução da carga orgânica, esta sim, é mais sensível a valores de R maiores que 50 %. Utilizando-se uma vazão de gás natural de 4 m<sup>3</sup>/h com excesso de AR de 10 % e 40 %, a elevação do R de 50 % para 75 % permitiu um aumento de 32 e 44 %, respectivamente, na redução do

COT. Comparando-se com a vazão de gás natural de  $3\text{m}^3/\text{h}$  e excesso de AR de 10%, a elevação de R de 50 % para 75 %, proporcionou um aumento na redução do COT de 35 %. Esses resultados mostram a importância da adição do peróxido de hidrogênio para a degradação do fenol e redução da carga orgânica do efluente líquido. O peróxido de hidrogênio adicionado, mostrou ser a principal fonte de geração de radicais hidroxilas para o processo de tratamento termoquímico utilizando a tecnologia DiCTT, visto que, a taxa de redução da carga orgânica e a taxa de degradação do fenol ficaram em torno de 21 % ao final do tempo operacional de 300 min, na ausência do peróxido de hidrogênio ( $R = 0$ ). Os processos utilizando valores maiores que 50 % de  $\text{H}_2\text{O}_2$  devem ser investigados com parcimônia, visto o poder corrosivo do peróxido de hidrogênio, a fim de evitar o desgaste prematuro dos equipamentos.

A adição do oxidante em alíquotas, não afetou o perfil da evolução da temperatura, como era esperado, no entanto a velocidade de degradação foi menor quando comparado ao obtido quando o oxidante foi colocado em sua totalidade no início do processo.

À produção dos intermediários catecol, hidroquinona, diferiram somente na velocidade de formação dos mesmos, a qual foi menor para o ensaio P44050-MO2\*\*, contudo, alcançando valores das concentrações máximas bem próximos. Outrossim, a menor concentração desses dois intermediários ao final do processo foi obtida no ensaio em que utilizou-se a adição total do peróxido no início (P44050-MO2). Já no caso da p-benzoquinona, a concentração máxima deste intermediário foi menor para o ensaio com adição do peróxido de hidrogênio em alíquota (P44050-MO2\*\*), contudo, ao final do processo, está foi bem maior que a do ensaio P44050-MO2.



A influência da temperatura inicial do efluente líquido sobre a tecnologia DiCTT, mostrou que esta não interfere na velocidade efetiva da taxa de degradação do fenol, atuando exclusivamente na redução do tempo operacional do processo, já que diminui o período de indução, como era esperado.

Levando em consideração à corrosividade do peróxido de hidrogênio, as baixas temperaturas do reator e reduzidos tempos operacionais para a degradação total do fenol, a maioria dos experimentos foram realizados com uma vazão de combustível de 4 m<sup>3</sup>/h, excesso de AR de 40 % e razão molar fenol/peróxido de 50 %, pois esta configuração parece a mais adequada até o presente momento. Contudo os resultados indicam que a utilização do excesso de AR de 10 % melhora a eficiência do processo de Tratamento Térmico por Contato Direto – DiCTT em termos de degradação do COT, ou seja, aumenta a mineralização do composto orgânico tóxico (fenol), que é a principal motivação deste trabalho. Também, o uso da vazão de 3 m<sup>3</sup>/h de gás natural mostrou ser tão eficiente em termos de velocidade de degradação efetiva do fenol e da redução do COT, diferindo contudo só num maior tempo operacional para alcançar a degradação total do fenol, quando compara-se com a vazão de combustível de 4 m<sup>3</sup>/h.

## **6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros**

O desenvolvimento do modo operatório (Modo Operatório 2) proporcionou uma redução do tempo operacional do processo e levantou também alguns questionamentos que deverão ser respondidos em uma nova etapa da pesquisa. Novos ensaios deverão ser realizados utilizando o Modo Operatório 2 para uma melhor e completa avaliação do processo DiCTT.

Com base no conhecimento adquirido e nos resultados obtidos durante este trabalho, propõe-se que sejam realizados estudos mais detalhados com a vazão de 3

m<sup>3</sup>/h utilizando o Modo Operatório 2 e compará-los aos já obtidos com a vazão de 4 m<sup>3</sup>/h. A adoção da vazão de 3 m<sup>3</sup>/h, caso esta se mostre tão ou mais eficiente que a vazão de 4 m<sup>3</sup>/h poderá trazer algumas vantagens para o processo e entre elas pode-se citar as seguintes:

- Menor consumo de Gás Natural;
- Menor emissão de CO<sub>2</sub> para a atmosfera;
- Menor custo operacional;
- Menores temperaturas atingidas pelo Reator e conseqüentemente, menor desgaste do equipamento.

A planta piloto, aperfeiçoada ao longo deste período do desenvolvimento deste trabalho, pode ser usada para o tratamento de outros poluentes orgânicos tais como os BTEX e clorofenóis, caracterizados pela sua toxidez e poluição do meio ambiente.

O desenvolvimento de estudos paralelos com Fluidodinâmica Computacional - CFD, visto ser esta ferramenta, poderosa e atual e que poderá auxiliar na otimização do processo, contribuindo para o aperfeiçoamento da tecnologia DiCTT.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AL-MONANI, F. – Combination of photo-oxidation processes with biological treatment. Tesis (Doctorado) – Universitat de Barcelona. Facultat de Química, Department d'enginyeria química/Metal·lúrgia, Barcelona, 2003.

ALVA-ARGÁEZ, A.; KOKOSSIS, A.C.; SMITH, R – The design of waterusing systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition. Chemical Engineering Journal, v. 128, n. 1, p. 33-46, 2007.

AMBIENTEBRASIL.COM.BR/COMPOSER.PHP3?.../GASNATURAL. Acessado em Dezembro de 2009.

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

APHA – American Public Health Association. Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Ed. Washington: Edited by Clesceri, Greenberg & Eaton, 1998.

ARAÚJO, M.C.S. – Cinética experimental e resistências difusionais na oxidação úmida de compostos fenólicos utilizando catalisadores metálicos. Dissertação de Mestrado, UFRN. Departamento de Engenharia Química, Natal, 2003.

AZIS, J.A., TEBBUT, T.H.Y – Significance of COD, BOD and TOC correlations in kinetic models of biological oxidation. Water Research. Great Britain, v. 14. pp. 319-324, 1979.

BAILLOD, C. R.; LAMPORTER, R. A.; BARNA, B. A. – Wet oxidation for industrial waste treatment, Chem. Eng. Process 3, 52-55, 1985.

BALI, U. – Application of Box-Wilson experimental design method for the photodegradation of textile dyestuff with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process. Dyes and Pigments, 60, 187-195, 2004.

BENALI, M., HUGRON, I., MORIN, M., GUY, C., A novel gas technology for treatment of hazardous aqueous waste streams, Symposium on Energy Engineering, 9-13, Hong Kong, China, 2000.

BENALI, M., GUY, C., Thermochemical oxidation of phenolic – laden liquid effluent models. Journal of Environmental Engineering and Science, v.6, n.º.5, 543-552(10), September 2007.

BHARGAVA, K.S., TARDIO, J., PRASAD, J., FOGER, K., AKOLEKAR, B.D., GROCOTT, C.S – Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 1221-1258, 2006.

BIGDA, R.J. – Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. Chem. Eng. Progr, 12, 62–66, 1995.

CHEN, Q.M.; YANG, C.; GOH, N.K.; TEO, K.C.; CHEN, B. – Photochemical degradation of 1,3-dinitrobenzene in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide; Chemosphere, 55, 339-344, 2003.

CHEN, I. P., S. S. LIN, C. H. WANG, J. S. CHANG, E L. CHANG – Preparing and characterizing an optimal supported ceria catalyst for the catalytic wet air oxidation of phenol. Applied Catalysis B: Environmental 50: 49-58, 2004.

CONAMA 357 – Classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional. Conselho Nacional de Meio Ambiente, Resolução N. 357, 18/05/2005.

COPERGAS.COM.BR/INDEX.PHP/PRODUTOS. Acessado em setembro de 2008.

DEBLELLEFONTAINE, H.; CRISPEL, S.; REILHAC, P.; PÉRIÉ, F.; FOUSSARD, J. N. – Wet air oxidation (WAO) for the treatment of industrial wastewater and domestic sludge. Design of bubble column reactors. Chemical Engineering Science, n° 54, 4953-4959, 1999.

DEVLIN, H.R., HARRIS, I.J. – Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen. Ind. Eng. Chem. Res. 23: 387-392, 1984.

DICIONARIOINFORMAL.COM.BR/DEFINICAO.PHP?PALAVRA=FENOL&ID=642 . Acessado em Novembro de 2009.

DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I – Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea. Cap. 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.

EDWARD, T.U. – Total organic carbon analyzers as tools for measuring carbonaceous matter in natural waters. J. Environ. Monit. 3: 102-112, 2001.

EMANUEL, N.M.; DENISOV, E.T.; MAIZUS, Z.K. – Liquid Phase Oxidation of Hydrocarbons; Hazzard, B.J., translator from Russian; Plenum: New York, 1967.

EN.WIKIPEDIA.ORG/WIKI/FILE:PHENOL\_CHEMICAL\_STRUCTURE.PNG, acessado em Setembro de 2009.

FENTON, H.J.H. – Oxidation of tartaric acid in presence of iron. Journal of the American Chemical Society. 65, 889-910, 1884.

FICA-PIRAS, P. – Estudos sobre nitrificação de efluentes de refinaria em biorreatores trifásicos. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UFRJ, Rio de Janeiro, 2000.

FREIRE, R.S., PELEGRINI, R., KUBOTA, L.T., DURÁN, N., ZAMORA, P.P. – Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*. v. 04. 23: 504-511, 2000.

FU, D. CHEN, J.; LIANG, X. – Wet air oxidation of nitrobenzene enhanced by phenol. *Chemosphere*, nº 59, 905-908, 2005.

GÁLVEZ, J.B; RODRÍGUEZ, S.M., GASCA, C.A.E.; BANDALA, E.R.; GELOVER, S.; LEAL,T. – Purificación de águas por fotocátalisis heterogênea: estado del arte. In: CYTED. Eliminación de Contaminates por Fotocátalisis Heterogênea, 2001.

GASNET.COM.BR/NOVO\_GASNATURAL/INFOGERAIS.ASP. Acessado em Novembro de 2009.

GOPALAN, S. AND SAVAGE, P. – Reaction mechanism for phenol oxidation insupercritical water. *J. Phys. Chem.* 98: 12646–12652, 1994.

GOZZO, F. – Radical and non-radical chemistry of Fenton like systems in presence of organic substances. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 171, p. 1-22, 2001.

GUERRA, R. – Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. *Chemosphere*: v.44, p. 1737-1747, 2001.

HARMANKAYA, M.; GÜNDÜZ, G. – Catalytic oxidation of phenol in aqueous solution. *Tr. J. of Eng. and Env. Sciences*, v. 22, p. 9-15, 1998.

HIGARASHI, M. M; MOREIRA, J. C; OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, L. F. V. – A Utilização de Processos Oxidativos Avançados na Descontaminação do Meio Ambiente. *Química - Boletim SPQ*, Lisboa, Nº 79, 16-20, 2000.

HOWARD, R.D., HARRIS, I.J. – Mechanism of the oxidation of aqueous phenol withdissolved oxygen. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* v. 23, p. 387-392, 1984.

HUANG, C. P., DOUG, C. AND TANG, Z. – Advanced chemical oxidation: its present role and future in hazardous waste treatment. *Waste Manag.* v. 13, p. 361-377, 1993.

JARDIM, W.F., CANELA, M.C. – Caderno Temático: Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos. v. 1. Campinas, 2004.

JOSCHEK, H.I., MILLER, S.I. – Photocleavage of phenol, cresols and dihydroxybenzenes. *J. Am. Chem. Soc.* 88: 3272-3281, 1966.

JUANG, L-C., TSENG, D-H., YANG, S-C. – Treatment of petrochemical wastewater by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photodecomposed system, *Water Science Technology*, 36(12), 357-365, 1997.

KOLACKOWSKI, S.T., BELTRAN, F.J., MCLURGH, D.B. and RIVAS, F.J. – Wet air oxidation of phenol: factors that may influence global kinetics. *Trans. IChemE. Part B.* 75,257-265, 1997.

KONG, S. H., WATTS, J. R., CHOI, J. H. – Treatment of Petroleum Contaminated Soils using iron mineral Catalysed Hydrogen Peroxide. *Chemosphere*, 37(8), 1473-1482, 1998.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. – Novas tendências para o tratamento de Efluentes têxteis. *Química Nova*. v. 25, nº 1, 78-82, 2002.

LI, L., CHEN, P., GLKOYNA, E.F. – Generalised kinetic model for wet oxidation of organic compounds. *A.I.Ch.E.J.* v.11. 37: 1687-1697, 1991.

LIMA, A. F. – Caracterização e estudo cinético da bioconversão da matéria orgânica dissolvida em efluente da Petrobrás no Rio Grande do Norte. *Dissertação (Mestrado em ciências da Engenharia Química)* 136p. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 1996.

LIN, S.H., HO, S.J., CALL, L. – Kinetic and performance characteristics of wet airoxidation of high-concentration wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 35. pp. 307-314, 1996.

LUNA, A. J. – Estudo cinético da oxidação úmida catalítica do fenol em um reator a leito de lama. *Dissertação de mestrado*. UFRN, 2000.

MATTOS, I.L.; SHIRAISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R. – Peróxido de hidrogênio e determinação. *Química Nova*, v. 26, nº 3, p. 373-380, 2003.

MISHRA, V.S.; MAHAJANI, V. V.; MOHAJARI, V.; JOSHI, J. B. – Wet Air Oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 34 nº 1, p. 2-48, 1995.

MIGUÉLEZ, P.; BERNAL, J. L.; SANZ, E. N.; OSSA, E. M. – Kinetics of wet air oxidation of phenol. *Chemical Engineering Journal*, nº 67, 115-121, 1997.

OCHOA, G.F., SANTOS, A. – Oxidacion catalítica de compuestos fenólicos em águasresiduales. Departamento de Ingeniería Química. Facultad de C.C. Química.Universidade Complutense de Madrid. Disponível em [w.icp.csic.es/cyted/](http://w.icp.csic.es/cyted/). Acesso em 29 maio de 2006, 1998.

OLIVEIRA, R.C.G; OLIVEIRA, M.C.K – Remoção de Contaminantes Tóxicos dos Efluentes Líquidos Oriundos da Atividade de Produção de Petróleo no Mar, 2000.

PACHECO, J. R. – Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolado de aterro sanitário. *Dissertação (Mestrado em Química)*, UFPR. Curitiba, 2004.

PERA-TITUS, M., GARCÍA-MOLINA, V., BAÑOS, M. A., GIMÉNEZ, J., ESPLUGAS, S. – Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, v.47, p. 219–256, 2004.

PERCHERANCIER, J. P., CHAPELON, R.; POUYET, B. – Semiconductor-Sensitized Photodegradation of Pesticides in water: The case of carbetamide. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 87, 261-266, 1995.

PERNYESZI, T. & DÉKÁNY, I. – Photocatalytic degradation of hydrocarbons by bentonite and TiO<sub>2</sub> in aqueous suspensions containing surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry eng. Aspects* 230; 191-199, 2004.

PINHEIRO, P. C. C. – O Gás Natural e sua Utilização em Equipamentos Térmicos. In: II Seminário de Gerenciamento Energético da Indústria Química e Petroquímica, p. 12-13, 1996.

PINTAR, A., LEVEC, J. – Catalytic liquid-phase oxidation of refractory organics in waste water. *Chemical Engineering Science*. v. 33. pp. 3070, 1992.

PINTAR, A.; LEVEC, J. – Catalytic Liquid-Phase Oxidation of Phenol Aqueous Solutions, a Kinetic Investigation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 33, p. 3070-3083, 1992.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J.G. – Environmental electrochemistry. S. Diego: Academic Press, 1997.

RIVAS, F.J., KOLACZKOWSKI, S.T., BELTRÁN, F.J., MCLURGH, D.B. – Development of a model for the wet air oxidation of phenol based on a free radical mechanism. *Chemical Engineering Science*. v. 53. 14: 2575-2586, 1998.

RIVAS, F.J., KOLACZKOWSKI, S.T., BELTRAN, F.J., MCLURGH, D.B. – Hydrogenperoxide promoted wet air oxidation of phenol: influence of operation conditions and homogeneous metal catalysts. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 74:390-398, 1999.

RODRIGUEZ, M.L.; TIMOKHIN, V.I.; CONTRERAS, S.; CHAMARRO, E.; ESPUGLAS, S. – Rate equation for the degradation of nitrobenzene by ‘Fenton-like’ reagent. *Advances in Environmental Research*, 7, 583-595, 2003.

SCHULER, A. – Cromatografia - A Gás e a Líquido. 8º ed. Universidade Federal de Pernambuco. DEQ, 2004.

STEPNOWSK, P., SIEDLECKA, E. M., BEHREND, P., JASTORFF, B. – Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. *Water Research*, 36, 2167–2172, 2002.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. – Caderno Temático: Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos; vol. 03; Campinas; 2004.

TOR, A., CENGELÖGLU, Y., AYDIN, M. E., ERSOZ, M. – Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. *Journal of Colloid and Interface Science* 300: 498-503, 2006.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; Leal, E. S. – Contaminação de Águas por BTXs e Processos Utilizados na Remediação de Sítios Contaminados. *Quim. Nova*, v.27, No. 3, 441-446, 2004.

TUFANO, V. – A multi-step kinetic model for phenol oxidation in high pressure water. *Chem. Engng. Technol.* 16: 186-190, 1993.

US EPA – United States Environmental Protection Agency, Laws & Regulations. On line. Disponível na Internet em: <http://www.epa.gov/epahome>. Acessado em maio de 2007.

VAIDYA, P. D.; MAHAJANI, V. V. – Insight into sub-critical wet oxidation of phenol. *Adv. Environ. Res.*, 6, 429, 2002.

WANKAT, P. C. – Elsevier Science Publishing Co., Inc. p. 515-542, 1988.

WIECZOREC, A; ANGELIS, D. F.; FURLAN, L. T.; CORREIA JR., B – Melhoria na Qualidade da Água pela Implantação de um Novo Sistema de Tratamento de Efluente Industrial na Refinaria REPLAN/PETROBRÁS. *HOLOS Environment*, v.5, nº 1, 23, 2005.

WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; MALATO, S.; WEBER, J. V. – Solar photocatalytic degradation of humic acids as a model of organic compounds of landfill leachate in pilot-plant experiments: influence of inorganic salts, *Applied Catalysis*, B. V. 53, p. 127–137, 2004.

ZIMMERMAN, F. J. – “New waste disposal process”. *Chemical Engineering*, August, 117-120, 1958.

ZHOU, G. M.; FANG, H. H. P. – Co-Degradation of Phenol and M-Cresol in a UASB Reactor. *Bioresource Technology*, v. 61, nº 1, 47-52, 1997.



## 8. ANEXOS

Nas figuras 1 e 2 a seguir, são apresentados exemplos dos cromatogramas obtidos na análise por CLAE das misturas líquidas decorrentes do tratamento por DICTT de efluentes orgânicos contendo fenol.

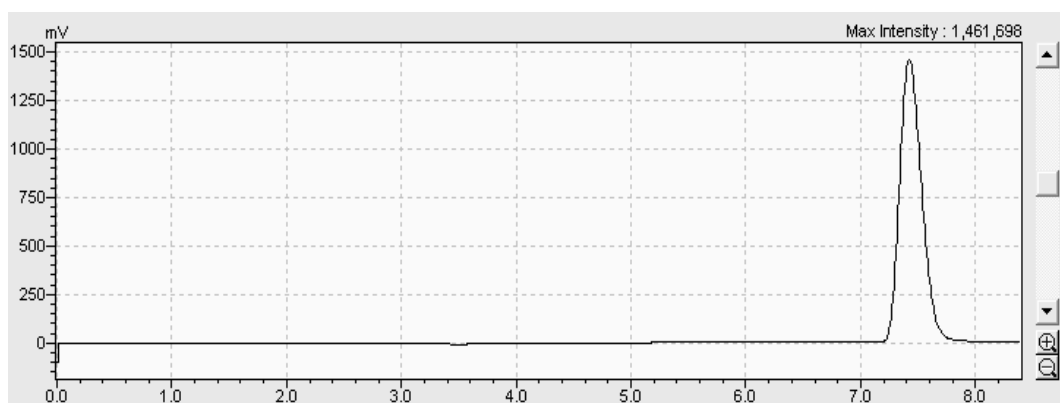


Figura 1 – Cromatograma do fenol obtido com a técnica de CLAE.

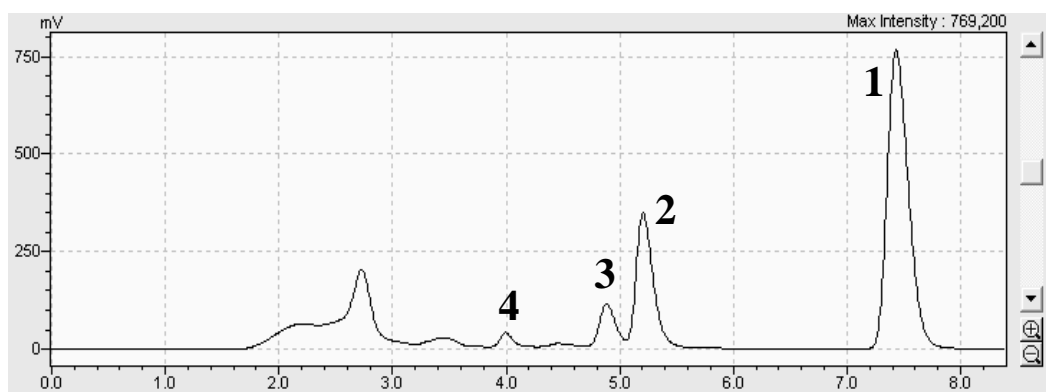


Figura 2 – Cromatograma do fenol e intermediários obtido com a técnica de CLAE: fenol (1), catecol (2), parabenzoquinona (3) e hidroquinona (4).