

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

P
P
E
Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE
EFLUENTES DE UMA UNIDADE DE
REFINO DE PETRÓLEO POR
PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS UTILIZANDO REDES
NEURAIS ARTIFICIAIS**

Sibéria Caroline Gomes de Moraes

Orientadora: Prof^a Dr^a Valdinete Lins da Silva

Co-Orientador: Prof Dr Frede Carvalho

PPEQ - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química
Cidade Universitária-
CEP. 50740-521 –Recife - PE
Telefaxes: 0-xx-81- 21267289

**Recife/PE
Janeiro/2012**

SIBÉRIA CAROLINE GOMES DE MORAES

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE UMA
UNIDADE DE REFINO DE PETRÓLEO POR PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS UTILIZANDO REDES NEURAIS
ARTIFICIAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial à obtenção
do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Meio-Ambiente

Orientadores: Prof^a Dr^a: Valdinete Lins da Silva

Prof.Dr.: Frede Carvalho

Recife

2012

Catálogo na fonte

Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

M827a Moraes, Sibéria Caroline Gomes de.

Avaliação do Tratamento de efluentes de uma unidade de refino de petróleo por processos oxidativos avançados utilizando redes neurais artificiais / Sibéria Caroline Gomes de Moraes. – Recife: O Autor, 2012.

94f., il., figs., gráfs., tabs.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Valdinete Lins da Silva.

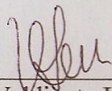
Co-Orientador: Prof. Dr. Frede Carvalho.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2012.

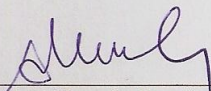
Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Processos Oxidativos Avançados. 3.

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 18 de janeiro de 2012 a Banca
Examinadora constituída pelos professores:



Profª.Dra. Valdinete Lins da Silva
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Gilson Lima da Silva
Departamento de Engenharia de Produção da UFPE

Dedico este trabalho as minhas quatro mães:

A minha Avó e mãe Djanira,

A minha mãe biológica Ivonete,

A minha mãe profissional Valdinete,

A minha mãe espiritual Eugênia

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, esse Pai e Amigo incansável, que nunca esquece de seus filhos, pela saúde que sempre me proporcionou e pela fé que sempre me ensinou.

À minha mãe Ivonete e minha tia Euridice, pelo carinho e confiança que sempre me dedicaram, motivando-me nas decisões tomadas em minha vida profissional e acadêmica;

Aos meus Avós: Djanira (*in memoriam*) e Amaro (*in memoriam*) e ao meu primo Felipe (*in memoriam*) pelo amor e amizade que sempre me demonstraram.

Ao meu querido Amigo Dr. Marco e a todos de sua equipe incansável, que sempre me ensinaram como buscar a confiança em Deus e em mim.

À minha querida Amiga Vera e querido Amigo Ivo, pela amizade de sempre.

À minha orientadora, Dra. Valdinete Lins da Silva, pela lição de vida, pelo carinho, pela amizade e alegria que nos entusiasma e sobretudo pela confiança em mim depositada;

Ao meu co-orientador, Dr. Frede Carvalho, pela amizade e os momentos de descontração e, principalmente, pelo suporte acadêmico durante todo esse período, sempre a postos a me orientar, de maneira segura e esclarecedora, com paciência e atenção.

Ao colega do LABSIA (Laboratório de Sistemas Inteligentes Aplicados) da UFAL, Filipe Coelho, e a todos os colegas do Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ), em especial a Ana Maria, por estarem sempre dispostos a ajudar para que este trabalho fosse possível;

Ao meus queridos amigos do Grupo Espírita Transformação Consciente por me ensinar a lutar.

Aos amigos de outros laboratórios da UFPE pela paciência, dedicação e amizade.

À minha querida amiga Léa Zaidan pela amizade de sempre;

Ao CNPq pelo fomento em forma de bolsa;

À PETROBRAS e em especial Dra. Katia Chagas Nunes pela grande ajuda neste trabalho, sem a qual nada teria sido possível.

RESUMO

A exploração, a produção e o transporte de petróleo e seus derivados podem levar à geração de efluentes que são tratados em geral por processos biológicos (lagoas aeradas, lodos ativados ou reatores biológicos). Nesses processos, alguns contaminantes são removidos, e o efluente final apresenta uma nova característica físico-química que algumas vezes atinge os limites permitidos pela legislação para descarte em corpos receptores. No entanto, estes processos geram um lodo com uma alta carga de contaminação e deve ser levado para aterro sanitário ou co-processamento, processos que são onerosos para a refinaria. Neste trabalho foi aplicado o método de Processos Oxidativos Avançados (POA) para degradação dos Hidrocarbonetos Policíclico Aromático (HPA) em efluentes reais de uma refinaria de petróleo e os dados obtidos foram tratados por redes neurais, modelos estatísticos baseados em comportamento de um sistema físico complexo, onde mapeia um conjunto de dados de entrada-saída sem possuir nenhum outro conhecimento prévio do processo, apenas se baseando no histórico dos dados. Os resultados obtidos foram corroborados pelas medidas de degradação dos HPA, Carbono Orgânico Total (COT) e foram completados com estudos de toxicidade utilizando material natural como microcrustáceo. Foram empregados três processos oxidativos: fotólise, Processo Fenton e Processo FotoFenton. Observou-se uma degradação abaixo de 30% para o tratamento com fotólise, até 60% para o tratamento Fenton e acima de 90% para o tratamento FotoFenton quando se empregou uma concentração de H_2O_2 de 60; 95 e 130 mmol nestes dois últimos processos. No teste de toxicidade, utilizou-se o microcrustáceo *artemia salina*, que foi submetido à exposição durante 24h, obtendo uma porcentagem de sobreviventes de 80% do microcrustáceo o que comprova a eficiência do tratamento POA. Para empregar a Rede Neural, foram utilizados os dados experimentais e os simulados no teste e na validação, levando à evidência que os valores ficaram muito próximos e que a rede neural utilizada foi capaz de acompanhar com precisão a tendência dos dados, consequentemente os valores do COT, pois, o coeficiente de correlação para a primeira modelagem foi $R^2 = 0,994$ e para a segunda modelagem foi $R^2 = 0,996$.

Palavras-Chave: Processos oxidativos avançados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, fotólise, processos homogêneos, redes neurais.

ABSTRACT

The exploration, production and transportation of oil and its derivatives can lead to generation of effluents that are usually treated by biological processes (aerated lagoons, activated sludge or biological reactors). In these processes, some of the contaminants are removed, and the final effluent presents a new physical-chemical characteristic that sometimes reach the limits allowed by law for disposal into receiving bodies. However, these processes produce a sludge with a high load of contamination and should be taken to landfill or co-processes, processes that are costly to the company. In this work we applied the method to advanced oxidation processes (AOP) for degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in wastewater refinaria an actual oil and data were processed by neural networks, statistical models based on behavior of a complex physical system capable of mapping a set of input-output without having any prior knowledge of the other process, relying only on historical data. The results were corroborated by measurements of degradation of PAHs, and TOC were completed with toxicity studies using natural material microcrustacean. We used three oxidation processes: photolysis, Fenton Process and Process FotoFenton. There was a decline below 30% for treatment with photolysis, up to 60% for the Fenton treatment and over 90% for the treatment processes employed FotoFenton when a concentration of H_2O_2 for 60, 95 and 130 mmol. In the toxicity test, we used the microcrustacean *Artemia salina*, which were subjected to exposure for 24 hours, obtaining a percentage of 80% of survivors microcrustacean which proves the effectiveness of treatment. To employ the neural network, we used the experimental data and simulated in the test and validation, leading to evidence that the values were very close and that the neural network used was able to accurately track the trend of the data, hence the values of TOC, because the correlation coefficient for the first model was $R^2 = 0.994$ and the second model was $R^2 = 0.996$.

Keywords: advanced oxidation processes, polycyclic aromatic hydrocarbons, photolysis, homogeneous processes, neural networks.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fotocatálise Heterogênea.....	33
Figura 2 – Carbonos na água.....	41
Figura 3 – Perceptron.....	43
Figura 4 – Estrutura básica de um neurônio.....	45
Figura 5 – Características das Redes Neurais.....	48
Figura 6 – Anatomia do J-ésimo nódulo (neurônio artificial).....	49
Figura 7 – Neurônio Ampliado.....	50
Figura 8 – Função Sigmoidal.....	50
Figura 9 – Opções de conexões entre neurônios em RNA.....	51
Figura 10 – Opções de conexões intercamadas.....	51
Figura 11 – Mecanismo de Treinamento.....	53
Figura 12 – Etapas das atividades desenvolvidas.....	59
Figura 13 – Fluxograma da ETE com os pontos de amostragem.....	59
Figura 14 – Amostras coletadas da Estação de Tratamento.....	60
Figura 15 – Coluna clean up.....	62
Figura 16 – Rotaevaporador.....	62
Figura 17 – Cromatógrafo a Gás acoplado a espectrometria de massa.....	63
Figura 18 – Analisador de Carbono orgânico total.....	64
Figura 19 – Reator fotocatalítico aberto com as amostras sendo irradiadas.....	64
Figura 20 Teste de Toxicidade.....	67
Figura 21 – Os cinco pontos após tratamento foto-Fenton.....	70
Figura 22 – Fluxograma da Estação de Tratamento de efluentes.....	73
Figura 23 – Toxicidade após 24hs.....	75
Figura 24 – Primeira Estratégia de Modelagem da Rede Neural.....	76
Figura 25 – Segunda Estratégia de Modelagem da Rede Neural.....	77
Figura 26 – Comparação entre os dados experimentais e dados simulados utilizados no treinamento.....	77
Figura 27 – Comparação entre os dados experimentais e dados simulados utilizados para teste.....	78
Figura 28 – Gráfico de regressão entre os dados experimentais e simulados utilizados no treinamento.....	79
Figura 29 – Gráfico de regressão entre os dados experimentais e simulados utilizados para	

teste.....	79
Figura 30 – Gráfico de regressão entre os dados experimentais e simulados utilizados no treinamento, no teste e na validação para a primeira modelagem neural.....	80
Figura 31 – Gráfico de regressão entre os dados experimentais e simulados utilizados no treinamento, no teste e na validação para a segunda modelagem neural.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Solubilidade de HPA em água e número de anéis aromáticos correspondentes..	22
Tabela 2 – Principais Características dos HPA.....	24
Tabela 3 – Toxicidade do HPA para humanos estabelecidos por órgãos regulamentadores..	25
Tabela 4 – Potencial redox de algumas espécies oxidantes.....	30
Tabela 5 – Comparação da constante de velocidade de reação (k , $\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$) do ozônio e do radical hidroxila	31
Tabela 6 – Vantagens e desvantagens dos radicais hidroxila.....	32
Tabela 7 – Tempos de retenção obtidos para cada HPA e seus respectivos padrões interno (PI) e secundário (PS), bem como a ordem de eluição.....	39
Tabela 8 – Organismos testes mais utilizados em ensaios de toxicidade.....	42
Tabela 9 – Comparação redes neurais versus sistemas especialistas.....	44
Tabela 10 – Trabalhos de Engenharia Química desenvolvidos no início dos estudos de RNA.....	54
Tabela 11 – Trabalhos desenvolvidos nos estudos de POA e Redes Neurais Artificiais.....	54
Tabela 12 – Metodologias aplicadas na Caracterização do Efluente.....	60
Tabela 13 – Parâmetros cromatográficos para analisar os HPA.....	63
Tabela 14 – Caracterização físico-química das amostras.....	68
Tabela 15 – Médias das concentrações dos HPA em μgL^{-1} das cinco amostras analisadas no CG-EM, antes e após o tratamento Fenton.....	71
Tabela 16 – Médias das concentrações dos HPA em μgL^{-1} das cinco amostras analisadas no CG-EM, antes e após o tratamento foto-Fenton.....	71
Tabela 17 – Conama 357.....	72
Tabela 18 – Média das concentrações do COT em mgL^{-1} das cinco amostras analisadas após o tratamento foto-Fenton.....	73

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ALM – Algoritmo Levenberg-Marquardt

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo

CCE – Comissão das Comunidades Européias

COT – Carbono Orgânico Total

CGIE – Central de Gaseificação Integrada de Efluentes

CGEM – Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massa

DNA – Ácido desoxirribonucléico

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EMQ – Erro Médio Quadrático

FEEMA – Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente do Rio de Janeiro

HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

IR – Infravermelho (*Infrared*)

MLP - *Multilayer Perceptron*

NBR – Norma Brasileira Regulamentadora

NIOSH – *National Institute for Occupational Safety and Health*

POA – Processos Oxidativos Avançados

PRO – Potencial de Redução Oxigênio

PVC – Policloreto de Vinila

RNA – Redes Neurais Artificiais

USEPA – *United States Environmental Protection Agency*

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	20
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
3.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)	21
3.2 Processos Oxidativos Avançados (POA)	26
3.3 Processos Oxidativos com irradiação.....	28
3.4 Radicais Hidroxila	30
3.5 Sistemas Homogêneos e Heterogêneos	32
3.6 Fotocatálise Homogênea (Reagente Fenton).....	33
3.7 Cromatografia Gasosa com Detector por Espectrometria de Massa (CG-EM).....	38
3.8 Carbono Orgânico Total	39
3.9 Toxicidade.....	41
3.10 Redes Neurais Artificiais.....	43
3.10.1 Aproximação por Redes Neurais	48
3.10.2 Topologia de uma Rede Neural Artificial	51
3.10.3 Treinamento da Rede Neural	52
3.10.4 Trabalhos utilizando POA com modelagem RNA	54
4 METODOLOGIA.....	59
4.1 Coleta e caracterização Física e Química do Efluente de Refinaria de petróleo.....	59
4.2 Análise de HPA por Cromatografia Gasosa com Detector por Espectrometria de Massa (CG-EM).....	61
4.3 Análise do Carbono orgânico Total.....	63
4.4 Utilização de Sistema POA para degradação de HPA: Fotólise, Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e FotoFenton ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) em Reator de Bancada.....	64
4.5 Método de Avaliação da Toxicidade dos Efluentes.....	65
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
5.1 Tratamento com POA.....	69
5.2 Toxicidade.....	74
5.3 Modelagem Redes Neurais Artificiais.....	75
6 CONCLUSÕES.....	81
7 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	82
8 REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

O petróleo bruto é uma complexa mistura líquida oleosa de compostos orgânicos e inorgânicos em que predominam os hidrocarbonetos, desde os alcanos mais simples até os aromáticos mais complexos, podendo conter também quantidades menores de compostos de nitrogênio, compostos de oxigênio, compostos de enxofre e íons metálicos, principalmente de níquel e vanádio. De acordo com a ASTM (1989) – *American Society for Testing and Materials*: “O petróleo é uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e/ou oxigenados, o qual é, ou pode ser, removido da terra no estado líquido”. Apresenta-se em várias cores desde o incolor até o preto. Os depósitos de hidrocarbonetos (óleo e gás) originam-se a partir de matéria orgânica, normalmente organismos unicelulares fitoplanctônicos, depositados junto a sedimentos de baixa permeabilidade, de forma a inibir a ação oxidante da água (UCHOA, 2008).

O primeiro processo na refinaria é a dessalinização que compreende a mistura do petróleo cru aquecido com cerca de 3 – 10 % de seu volume em água, e esta, então, dissolve os sais indesejáveis. Esta água é separada do petróleo em um vaso de separação através da adição de desemulsificadores que ajudam na quebra da estabilidade da emulsão e/ou, mais habitualmente, pela aplicação de um alto potencial elétrico através do vaso para coalescer as gotículas de água salgada, que são polares. O processo de dessalinização do óleo cru gera uma lama oleosa, bem como uma corrente de água salgada residual, de alta temperatura, que normalmente é adicionada a outras correntes aquosas residuais, indo então para as estações de tratamento de efluentes das refinarias. A água que é usada na dessalinização é frequentemente a água não tratada ou apenas parcialmente tratada proveniente de outras etapas do refino (UCHOA, 2008).

Diante do processo de produção de petróleo, o processo de refino que segue a dessalinização é a destilação fracionada, onde começam a surgir os primeiros derivados, para em seguida passar a destilação a vácuo, no qual é reduzida a pressão sobre o líquido, baixando-se a temperatura de ebulição, evitando assim a decomposição de parte de seus componentes (SANTA MARIA et al., 2002).

No caso do processo de destilação a vácuo, o efluente gerado é constituído de substâncias orgânicas de alta massa molar, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

(HPA), além de impurezas vindas com a exploração do petróleo, tais como os asfaltenos e correntes com elevada concentração de óleos e graxas (MACHADO, 2010).

Durante o processo de refino do petróleo são utilizados em média 246 litros a 340 litros de água por barril de óleo cru, gerando uma quantidade de água residuária em torno de 0,4 a 1,6 vezes o volume de óleo processado. Durante a transformação do material bruto em produtos tais como gasolina, querosene, lubrificantes, nafta, diesel, entre outros, emprega-se para o refino, grande variedade de solventes com diferentes graus de solubilidade para extrair substâncias de interesse. Essas atividades geram efluentes que apresentam grande diversidade de poluentes orgânicos e inorgânicos, incluindo compostos fenólicos, sulfetos, amônia, cianetos, hidrocarbonetos poliaromáticos e alifáticos que são tóxicos para diversos organismos e potencialmente cancerígenos. Muitos dos compostos tóxicos presentes nos despejos das refinarias de petróleo, mesmo quando presentes em concentrações inferiores às letais podem provocar danos à biota, seja de ambientes terrestres ou aquáticos (SANTAELLA et al., 2009).

A geração desses efluentes líquidos também pode ser categorizada por: vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte, armazenamento do petróleo e seus derivados, processos esses susceptíveis a falhas, que podem contaminar a água, tanto no caso de plataformas *off shore*, como em exploração *on shore* e neste último caso pode chegar até a contaminação de solos (FREIRE et al., 2000; TAM et al., 2005).

A importância do refino dentro de toda a cadeia produtiva do petróleo deve ser avaliada não só do ponto de vista comercial mas também do ponto de vista ambiental, uma vez que consomem grandes quantidades de água e de energia, produzindo também grandes quantidades de despejos líquidos. Também liberam diversos gases nocivos para a atmosfera e produzem resíduos sólidos de difícil tratamento e disposição. Um dos conceitos principais acerca da identificação de resíduos industriais é a sua capacidade intrínseca de liberação de poluentes. Esta capacidade está diretamente relacionada às características físicas dos resíduos, que determinarão a sua forma de migração pelo meio ambiente (MARIANO, 2001).

Para a USEPA (2008), o tratamento de um resíduo tóxico compreende: “[...] qualquer método, técnica ou processo que provoque mudanças de caráter físico ou biológico da composição desse resíduo, transformando-o em resíduo não perigoso, seguro para o transporte, adequado para reutilização, armazenamento, ou que lhe reduza o volume” (www.usepa.gov).

A gestão das águas residuais produzidas numa refinaria de petróleo passa pela definição de quais os fluxos que são melhor tratar de uma forma combinada e os que devem ser objeto de processos de tratamento independentes. O tratamento na origem dos fluxos contaminantes pode prevenir a poluição de grandes volumes de águas residuais pouco contaminadas. Este tipo de tratamento é muitas vezes mais econômico que a descarga de todos os fluxos para a rede de efluentes da refinaria. O tratamento na fonte permite ainda a recuperação de subprodutos que de outra forma não seriam economicamente recuperados, sendo, ainda, útil como pré-tratamento para as operações de tratamento subsequentes (BARROS et al., 2004).

As técnicas de controle no processo incluem a recuperação de produtos químicos não tratados, recuperação de subprodutos, reutilização múltipla da água, técnicas adequadas de limpeza e manutenção com a finalidade de reduzir as fugas e os derrames, cobertura e confinamento das áreas de drenagem. Estes controles podem reduzir simultaneamente o volume e a concentração de poluentes que necessitam de tratamento. Em alguns casos os resíduos produzidos numa dada operação unitária podem ser utilizados para tratar os resíduos provenientes de outra (BARROS et al., 2004).

Dentre os poluentes orgânicos e inorgânicos presentes no petróleo e em seus derivados, merecem destaque os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), que são biorrefratários, hidrofóbicos e recalcitrantes, são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos, devido a sua hidrofobicidade e tendem a ser adsorvidos na matéria orgânica do solo por muitos anos, tornando-se reservatórios desses compostos (ENNEL et al., 2004; GAO et al., 2006). Esta toxicidade em efluentes de indústrias de petróleo tem sido comprovada com a descoberta de peixes hermafroditas em águas contaminadas com estes derivados (WANG et al., 2009).

A contaminação por compostos de fase líquida não aquosa, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) de alta massa molar que são formados por átomos de carbono e hidrogênio e organizados sob a forma de anéis aromáticos condensados, tem sua origem na combustão incompleta da matéria orgânica, regida principalmente por diferentes fatores físicos, como temperatura e pressão (MEIRE et al., 2007).

O transporte de HPA se dá principalmente através de material particulado fino atmosférico ou por meio aquoso, podendo atingir desta forma regiões distantes de suas origens. Os HPA são altamente lipossolúveis e rapidamente absorvidos pelos pulmões,

intestinos e pele de homens e animais. Uma vez absorvidos pelas células, estes compostos são metabolicamente ativados e desta maneira tornam-se reativos a grupos nucleofílicos presentes em macromoléculas celulares. A formação de adutos de DNA é considerada essencial na carcinogenicidade química desses xenobiontes. Consumidores de alimentos defumados, fumantes, indivíduos em contato com ambiente contaminado (água e ar), e trabalhadores ocupacionais expostos de forma direta a HPA podem apresentar elevadas propensões ao desenvolvimento de tumores e câncer (MEIRE et al., 2007).

Atualmente, novas técnicas de controle de poluição vêm sendo usadas em vários ramos de indústrias de extração e de transformação, entretanto este quadro está muito distante do ideal. Diante deste contexto, é de grande interesse que novas tecnologias sejam aplicáveis ao tratamento de efluentes e que sejam mais inovadoras, menos onerosas e que priorizem a componente ambiental (COSTA et al., 2007). Geralmente, o tratamento das águas residuárias de refinarias de petróleo é feito em níveis primário e secundário através de processos físicos ou físico-químicos convencionais, como separadores de água-óleo, processos de coagulação-floculação seguidos de tratamento biológico que podem ser: lagoas de oxidação, filtros biológicos e lodos ativados. A recalcitrância dos compostos de petróleo dificulta o tratamento do efluente pelos processos biológicos convencionais utilizados, havendo assim a necessidade de um tratamento terciário para polimento desse efluente (STEPNOWSKII et al., 2002; MACHADO, 2010).

Os processos químicos têm como premissas as diversas reações químicas possíveis, como a oxidação e a redução de compostos, neutralização de ácidos e bases e a precipitação. Outra forma bastante eficaz de tratar resíduos perigosos é através da utilização de processos térmicos, que tendem a inertizar totalmente os compostos perigosos, além de reduzir drasticamente o volume a ser disposto (CASTRO, FARIA 2001).

Os processos físico-químicos de tratamento desses HPA consistem basicamente em separar os resíduos perigosos das soluções aquosas que os contêm, podendo estes serem recuperados ou concentrados para tratamentos futuros (CASTRO, FARIA 2001). São exemplos: floculação, adsorção, *stripping*, coagulação eletroquímica e filtração. Porém estes processos apenas concentram os poluentes (não são destrutivos), reduzindo seu volume, mas criando um problema de disposição.

A oxidação química é uma técnica que pode ser utilizada como um pré-tratamento, diminuindo a toxicidade a montante de um processo biológico convencional, podendo também ser utilizada como pós-tratamento, para oxidar resíduos não biodegradados no processo biológico (CASTRO, FARIA 2001). Neste contexto, a oxidação química como o processo oxidativo avançado (POA) se apresenta com alta eficiência no tratamento de águas residuais, bem como em águas superficiais e subterrâneas, além de solos contaminados.

Nos últimos anos o POA vêm se destacando devido à grande eficiência na degradação de compostos orgânicos, tendo sido utilizado como alternativa promissora no tratamento de efluentes e/ou na remediação de solos contaminados com substâncias altamente tóxicas e recalcitrantes (GHALY et al., 2001; KANEL et al., 2003; KIM et al., 2006).

Algumas vantagens dos Processos Oxidativos Avançados (POA) são (TEIXEIRA, JARDIM 2004):

- mineralização da substância contaminante e não somente transferência de fase;
- destruição de compostos refratários em outros tratamentos;
- transformação de resíduos recalcitrantes em biodegradáveis;
- possibilidade de tratamento *in situ* ou atuação conjunta com outros métodos, como pré ou pós-tratamento;
- forte poder oxidante, com constante cinética de reação elevada, não ocorrendo à formação de subprodutos ou resíduos;
- uso de oxidante suficiente mineraliza o contaminante e não forma subprodutos;

No entanto, este oxidante, o peróxido de hidrogênio, não apresenta seletividade, o que se configura como um aspecto negativo, podendo oxidar espécies importantes como a matéria orgânica do solo e ainda mudar estados de oxidação dos metais (TEIXEIRA, JARDIM 2004):

A grande vantagem desse processo é o fato de ser um tipo de tratamento destrutivo, onde o contaminante é degradado através de reações químicas (TIBURTIUS et al., 2004). Um destes processos é o foto-Fenton (que faz uso do radical hidroxila, sendo a reação acelerada pela luz UV e visível e tendo como catalisador o ferro). Tem sido aplicado a sistemas aquosos e tem se mostrado capaz de mineralizar toda a matéria orgânica presente no meio, resultando em gás carbônico e água (SILVA, 2002)

A eficiência do POA depende basicamente dos parâmetros: produção e reatividade do radical gerado, capacidade de reação entre o substrato radicalar formado e o oxigênio molecular presente no meio (CHIRON et al., 2000).

Os avanços na indústria de transformação e crescimento do mercado associados a processos de tratamento avançados resultou em melhorias substanciais quanto à versatilidade e custos desses processos em escala industrial (KHATAEE, KASIRI 2010).

Para resolver estes novos desafios e melhorar a utilização dos recursos econômicos, vários processos POA têm sido propostos, testados e aplicados para atender às necessidades de tratamento atuais. Devido à complexidade das reações nos processos fotocatalíticos, os parâmetros de cinética das várias etapas envolvidas são muito difíceis de determinar, levando a incertezas no projeto e *scale-up* de reatores químicos de interesse industrial. Considerando estas razões, a modelagem fotocatalítica processada via redes neurais artificiais é bastante apropriada a esses sistemas. Ao contrário de um tratamento clássico dos dados, com base em constantes de velocidade aparente modelada por uma função polinomial quadrática, a análise de rede neural dos mesmos dados experimentais não requer o uso de qualquer equação cinética ou fenomenológica e permite a simulação e a previsão da degradação do poluente em função do tempo de irradiação, bem como a previsão das taxas de reação, sob condições variáveis dentro da região experimental (KHATAEE, KASIRI 2010).

Redes Neurais Artificiais (RNA) são técnicas computacionais que apresentam um modelo matemático inspirado na estrutura neural de organismos inteligentes para simular o processo de aprendizagem dos neurônios no cérebro humano. As RNA têm atraído grande interesse durante a última década como modelos preditivos e reconhecimento de padrões. As Redes Neurais Artificiais possuem a capacidade de "aprender" a partir de um conjunto de dados experimentais (por exemplo, condições de processamento e as respostas correspondentes) sem o conhecimento real das leis físicas e químicas que governam o sistema. Portanto, a aplicação de RNA no tratamento de dados é especialmente importante quando os sistemas são não-lineares e com comportamentos complexos. Redes neurais foram preparadas para executar funções complexas em vários campos de aplicação, incluindo reconhecimento de padrões, identificação, classificação, fala, visão, e sistemas de controle (REZENDE, 2003).

Resultados de tratamentos avaliados por RNA foram concebidos a partir da abordagem conexionista sobre a fisiologia do cérebro humano e do seu componente primário,

o neurônio. As Redes Neurais Artificiais são consideradas aproximadoras universais de funções, ou seja, conseguem reproduzir o comportamento multivariável e não-linear entre variáveis a partir de um aprendizado anterior. Esta capacidade as popularizou, rapidamente, como uma ferramenta “Caixa Preta” para modelar relações entre variáveis, de modo semelhante aos métodos estatísticos de regressão (CARVALHO et al., 2007).

Nas últimas décadas, grandes avanços têm sido feitos em tecnologia de rede neural. Esta descoberta levou a pesquisa crescente sobre uma ampla variedade de aplicações científicas. O interesse em RNA é refletido no número de cientistas, os montantes de financiamento, o número de grandes conferências, e o número de periódicos associados às redes neurais (KHATAEE, KASIRI 2010).

O emprego de modelagem matemática e a simulação dos diferentes processos envolvidos em tratamentos de efluentes têm permitido um maior conhecimento dos processos envolvidos, identificando as necessidades de instrumentação, implantação de avançadas técnicas de controle de processo, permitindo estimar os resultados econômicos e ambientais que serão obtidos com as novas tecnologias em análise, de modo a avaliar o seu estágio de desenvolvimento e de sustentabilidade, bem como o interesse na sua implantação.

A complexidade do mecanismo reacional dos processos fotoquímicos gera dificuldades para a determinação de modelos fenomenológicos e isto ocorre porque o radical hidroxila não é seletivo, dificultando a descrição por modelos que descrevam os fenômenos cinéticos. Desta forma, o Modelo Neural é conhecido como modelo empírico porque é baseado inteiramente em dados numéricos, uma vez que o sucesso na utilização destes modelos empíricos depende da quantidade e qualidade desses dados, pois num tratamento clássico, os dados são embasados em constantes de velocidade aparente, modelada por uma função polinomial quadrática. Análise de rede neural dos mesmos dados experimentais não requer o uso de qualquer equação cinética ou fenomenológica e permite a simulação e a previsão da degradação do poluente em função do tempo de irradiação, bem como a previsão das taxas de reação sob condições variáveis dentro da região experimental, determinando o modelo do processo utilizando redes neurais artificiais (RNA).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliação do Tratamento de Efluentes de uma Unidade de Refino de Petróleo por Processos Oxidativos Avançados utilizando Redes Neurais Artificiais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar química e fisicamente os efluentes de uma unidade de refino de petróleo;
- Estudar os diferentes tipos de processos oxidativos avançados, tais como: Fotólise, Fotocatálise Homogênea empregando $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ para a degradação do contaminante HPA;
- Desenvolver uma estratégia para utilização de modelos empíricos, baseados em redes neurais artificiais;
- Quantificar os níveis de Carbono Orgânico Total (COT) presente no efluente;
- Fazer Teste de Toxicidade como avaliação do tratamento POA.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

A avaliação da concentração dos compostos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos é de grande interesse para a saúde pública e para os organismos regulatórios de vários países. (GUIMARÃES et al., 2010).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) existem no estado líquido ou sólido e apresentam ponto de ebulição maior do que 80°C, sob pressão atmosférica normal. Sua ação carcinogênica tem principalmente sido observada em compostos tri, tetra, penta e hexacíclicos. Os HPA representam um importante grupo de poluentes orgânicos (xenobióticos) devido à alta capacidade de distribuição no ambiente (atmosfera, água e solo), sendo encontrado em matrizes ambientais como uma mistura extremamente complexa contendo numerosos isômeros em uma faixa extensa de concentração (COTTA et al., 2008).

A interação desses poluentes com o solo ocorre por forças atrativas tais como dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e pontes de hidrogênio (PIGNATELLO, XING 1996).

Embora existam centenas de HPA no ambiente, a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) classificou 16 HPA e o *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) indicou 17 HPA que devem ser monitorados rotineiramente para fins reguladores. São eles: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[e]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,b]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e indenol[1,2,3-cd]pireno. Devido a sua alta toxicidade carcinogênica e mutagênica e sua persistência no ambiente, a USEPA incluiu os 16 HPA em sua lista de poluentes prioritários e tem desenvolvido métodos para seu monitoramento no ambiente (COTTA et al., 2008).

Em termos mundiais, a legislação ambiental existente sobre os HPA encontra-se, principalmente, nos Estados Unidos, sob a competência da USEPA. Na União Européia está vinculada à Comissão das Comunidades Europeias (CCE) e na Holanda com a sua Lista Holandesa de Valores de Qualidade do Solo e da Água Subterrânea, a qual é utilizada por alguns órgãos ambientais brasileiros. No Brasil somente o Estado de São Paulo possui legislação que trata da contaminação do solo e das águas subterrâneas pelos HPA (JACQUES et al., 2007).

Em relação a Legislação e descartes destes contaminantes (HPA), no meio ambiente, a Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005, Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências (BRASIL 357, 2005). Quanto aos parâmetros físico-químico a Resolução CONAMA 430 de 13 de maio de 2011, serve como base para descarte deste efluente de refinaria de petróleo (BRASIL 430, 2011).

Os HPA são produzidos por combustão incompleta ou pirólise da matéria orgânica. A formação pirolítica de HPA é bastante complexa e variável, dependendo das condições reacionais. O esquema mecanístico aceito para esta reação envolve a polimerização via radicais livres, em várias etapas, até a formação de núcleos aromáticos condensados. A formação destes compostos depende de fatores como tipo da biomassa presente, quantidade de oxigênio disponível, pressão e, principalmente, de calor (CARUSO, 2008).

As propriedades físicas e químicas dos HPA são amplamente determinadas pelo sistema de ligações duplas conjugadas presentes nas estruturas desta classe de compostos. À temperatura ambiente alguns HPA são sólidos e apresentam, comumente, altas temperaturas de fusão e ebulição, baixa pressão de vapor e baixa solubilidade em água (Tabela 1). Os valores referentes a estas duas últimas propriedades tendem a diminuir com o aumento da massa molecular. Alguns HPA são semi-voláteis, porém, muitos deles podem ser transportados até longas distâncias e serem adsorvidos em material particulado. HPA com 2 a 4 anéis aromáticos encontram-se na fase líquida. Os HPA com 5 ou mais anéis aromáticos são encontrados predominantemente em particulados (cinzas ou fuligens cujas partículas são menores que 2,5 µm). Suas características físico-químicas, como solubilidade e pressão de vapor, são fatores importantes que direcionam a distribuição desses contaminantes entre as fases solúvel e particulada em meio atmosférico, aquoso e na biota (CARUSO, 2008).

TABELA 1 – Solubilidade de HPA em água e número de anéis aromáticos correspondentes.

HPA	Número de Anéis	Solubilidade em Água (µg/L)
Naftaleno	2	31700,00
Acenaftileno	3	16100,00
Acenafteno	3	3930,00
Fluoreno	3	1980,00
Fenantreno	3	1290,00
Antraceno	3	73,00

Pireno	4	260,00
Fluoranteno	4	135,00
Benzo[a]antraceno	4	14,00
Criseno	4	2,00
Benzo[b]fluoranteno	5	1,50
Benzo[k]fluoranteno	5	0,80
Benzo[a]pireno	5	3,80
Dibenzo[a,b]antraceno	5	0,25
Benzo[g,h,i]perileno	6	0,19
Indeno[1,2,3-cd]pireno	6	0,26

Fonte: LEMOS et al. (2009)

O mecanismo de degradação dos HPA é mais complexo e dificultado que o resto dos hidrocarbonetos, por apresentarem alta reatividade em suas estruturas, apresentando maior estabilidade no ambiente, atrelada às características físicas e químicas destes. Esses compostos podem ser degradados por foto-oxidação e por oxidação química (LEMOS, 2009).

Os HPA são constituídos por compostos formados por molécula de 2 (dois) a 6 (seis) anéis aromáticos condensados, sendo conectados por meios de compartilhamento de um par de carbonos adjacentes. Estas substâncias, bem como seus derivados nitrados e oxigenados, tem ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais. Formados a partir da combustão incompleta a diferentes temperaturas, com fontes naturais e antropogênicas, os HPA podem ser classificados de acordo com sua origem como petrogênicos, pirolíticos e biogênicos. A distinção destes grupos de HPA são dependentes da temperatura de formação. Os de origem petrogênica, possuem baixa massa molar ($128,7 - 178,3 \text{ g.mol}^{-1}$), compostos por 2 ou 3 anéis aromáticos, são formados a partir da maturação lenta de matéria orgânica a baixas temperaturas sob determinadas condições geoquímicas. Os pirolíticos, origina-se em processos de combustão incompletos de matéria orgânica a altas temperaturas, produzindo HPA de alta massa molar ($202,2 - 278,3 \text{ g.mol}^{-1}$), com 4 a 6 anéis benzênicos. Os de origem biogênica são formados a partir da combustão da biomassa vegetal, especialmente em incêndios florestais (PAVEI, 2007).

Com base na massa molar os HPA podem ser divididos em dois grupos: com baixa massa molar e alta massa molar, tendo suas principais características definidas pela (USEPA) e União Européia conforme Tabela 2, (PAVEI, 2007).

TABELA 2 – Principais Características dos HPA

HPA	Nº de anéis	Fórmula Molecular	Massa Molar (g/mol ⁻¹)
Petrogênico			
Naftaleno	2	C ₈ H ₁₀	128,17
Acenaftileno	3	C ₁₂ H ₈	152,20
Acenafteno	3	C ₁₂ H ₁₀	154,21
Fluoreno	3	C ₁₃ H ₁₀	166,20
Fenantreno	3	C ₁₄ H ₁₀	178,20
Antraceno	3	C ₁₄ H ₁₀	178,20
Pirolítico			
Fluoranteno	4	C ₁₆ H ₁₀	202,26
Pireno	4	C ₁₆ H ₁₀	202,30
Benzo (a) antraceno	4	C ₁₈ H ₁₂	228,30
Criseno	4	C ₁₈ H ₁₂	228,29
Benzo (b) fluoranteno	5	C ₂₀ H ₁₂	252,30
Benzo (k) fluoranteno	5	C ₂₀ H ₁₂	252,30
Benzo (a) pireno	5	C ₂₀ H ₁₂	252,30
Indeno (1,2,3-cd) pireno	6	C ₂₂ H ₁₄	276,30
Dibenzo (a,h) antraceno	5	C ₂₂ H ₁₄	278,35
Benzo (g,h,i) perileno	6	C ₂₂ H ₁₆	276,34

Fonte: PAVEI, 2007

Na Tabela 3 observam-se as concentrações limites de hidrocarbonetos em sedimentos definidos pela NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), onde os valores ERL (*effects range-low*) representam as concentrações mínimas, nos quais os valores observados abaixo destes ocasionam raros efeitos biológicos adversos. Nas concentrações superiores aos valores ERM (*effects range-median*) observam-se freqüentemente efeitos adversos nos sistemas biológicos (PAVEI, 2007).

A agência ambiental canadense (Environment Canada, 1998) estabelece padrões de qualidade temporários (PQT) e níveis de efeitos prováveis (NEP) para sedimentos. Efeitos biológicos adversos normalmente não são observados para valores de concentração inferiores ao PQT enquanto são freqüentes para concentrações maiores que o NEP (PAVEI, 2007).

TABELA 3 – Toxicidade do HPA para humanos estabelecidos por órgãos regulamentadores

HPA	Risco a saúde	NOAA, 1993 *		Environment Canadá, 1998 **	
		ERL (ng.g ⁻¹)	ERM (ng.g ⁻¹)	PQT (ng.g ⁻¹)	NEP (ng.g ⁻¹)
1. Naftaleno	Não carcinogênico	160	2100	34,6	391
2. Acenaftileno	-	44	640	5,87	128
3. Acenafteno	-	16	500	6,71	88,9
4. Fluoreno	Não carcinogênico	19	540	21,2	144
5. Fenantreno	Não carcinogênico	240	1500	86,7	544
6. Antraceno	Não carcinogênico	853	1100	46,9	245
7. Fluoranteno	-	600	5100	113	1494
8. Pireno	Não carcinogênico	665	2600	153	1398
9. Benzo(a)antraceno	Carcinogênico	261	1600	74,8	693
10. Criseno	Fracamente carcinogênico	384	2800	108	846
11. Benzo(a)fluoranteno	Fortemente carcinogênico	-	-	-	-

12. Benzo(k)fluoranteno	-	-	-	-	-
13. Benzo(a)pireno	Fortemente carcinogênico	430	1600	88,8	763
14. Indeno(1,2,3-cd)pireno	Carcinogênico	-	-	-	-
15. Dibenzo(a,h)antraceno	Fortemente carcinogênico	63,4	260	6,2	135
16. Benzo(g,h,i)perileno	Não carcinogênico	-	-	-	-
Total HPA (ng.g⁻¹)		4022	44.792	-	-

Fonte: PAVEI, 2007

*NOAA (1993) - ERL: limite inferior (*effective range low*); ERM: limite médio (*effective range medium*).

****Environment Canadá** (1998) – PQT: padrões de qualidade temporários; NEP: níveis de efeitos prováveis.

Para o tratamento de efluentes de refinaria de petróleo, o ozônio e o peróxido de hidrogênio se mostram muito atrativos por envolverem reações com alto poder oxidante e por não gerarem resíduos. Geralmente, os compostos encontrados em efluente destas refinarias são compostos orgânicos com grande conjugação de ligações duplas, como os HPA e estas ligações podem ser rompidas com os POA, formando moléculas menores, o que torna o efluente mais biodegradável.

Em função da baixa eficiência, elevado custo e complexidade operacional dos tratamentos tradicionais existentes para remoção de substâncias recalcitrantes em efluentes, as tecnologias alternativas têm recebido bastante atenção nos últimos anos. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm sido considerados como um método promissor para a remoção de poluentes orgânicos tóxicos e/ou recalcitrantes em soluções aquosas.

3.2 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os processos oxidativos convencionais utilizam como agentes oxidantes o cloro, hipoclorito de sódio, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Existem numerosos compostos que são resistentes à ação direta dos agentes oxidantes convencionais. Nestes casos torna-se necessário recorrer a processos alternativos como os de oxidação avançados (CASTRO, FARIA 2001).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm se destacado nos últimos anos como uma tecnologia alternativa ao tratamento de várias matrizes ambientais. A grande vantagem desses processos reside no fato deles serem um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, como na separação com carvão ativado, filtração, injeção de vapor e dessorção térmica, mas sim, degradados através de uma série de reações químicas.

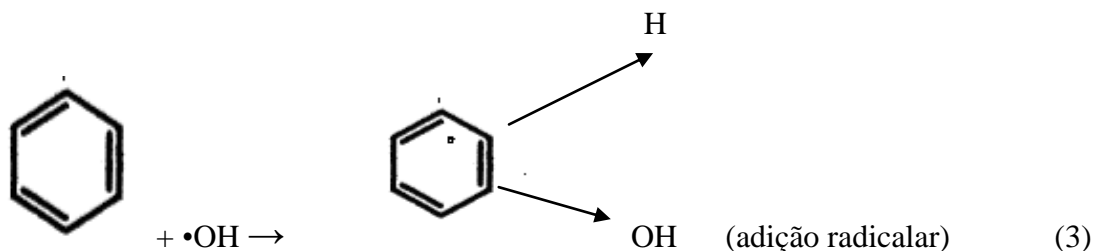
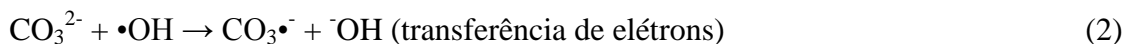
Esses processos de tratamento são considerados como métodos promissores para a remediação de efluentes contaminados com poluentes orgânicos não-biodegradáveis (RODRIGUEZ, 2003).

Os POA são definidos como processos de oxidação em que radicais hidroxilas, são gerados para atuar como agentes oxidantes químicos. Estes processos podem ser classificados em dois grandes grupos: sistemas homogêneos e heterogêneos, que envolvem reações com ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com ou sem luz UV; e sistemas heterogêneos, que empregam catalisadores. Nas últimas duas décadas, estes processos têm emergido como uma nova e promissora tecnologia para a degradação de poluentes orgânicos, técnica esta que se baseia na formação de radicais hidroxilas ($\bullet OH$), altamente oxidantes e capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos devido à sua alta reatividade (SILVA, 2007).

A oxidação química é um processo que apresenta grande potencial no tratamento de efluentes contendo compostos tóxicos não biodegradáveis. Através de reações químicas de oxidação podem degradar-se componentes orgânicos tóxicos, diminuir a demanda química de oxigênio (DQO) e a intensidade de cor dos efluentes (SILVA, 2007).

Dependendo da estrutura do contaminante orgânico, podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical hidroxila, tais como abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica a substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical. O resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies menos tóxicas que os HPA como CO_2 e inócuas como H_2O e íons de hidrogênio provenientes dos heteroátomos (JÚNIOR, 2009).

Tipos de reações que podem ocorrer em POA:



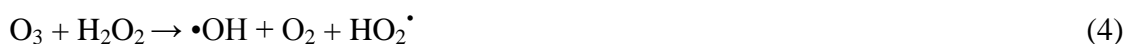
O emprego dos processos oxidativos avançados também se destaca devido às fontes de radiação UV porque o processo fotogerado aumenta a velocidade da reação de formação de radicais hidroxilas (JÚNIOR, 2009).

3.3 Processos Oxidativos com Irradiação

Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um oxidante forte e sua aplicação no tratamento de diversos poluentes inorgânicos e orgânicos está bem estabelecida. Inúmeras aplicações de H_2O_2 na remoção de poluentes de águas residuais, como sulfitos, hipocloritos, nitritos, cianetos têm sido relatados (JÚNIOR, 2009).

Oxidação por H_2O_2 por si só não é efetiva para altas concentrações de determinados contaminantes refratários, tais como compostos clorados, compostos aromáticos e compostos inorgânicos, por causa de baixas taxas de reação. Sais de metal de transição (sais de ferro, por exemplo), ozônio e luz UV pode ativar H_2O_2 para formar radicais hidroxila (Equações 4 a 6), que são oxidantes fortes (KHATAEE, KASIRI 2010):

- Ozônio e peróxido de hidrogênio



- Sais de ferro e peróxido de hidrogênio



- Luz-UV e peróxido de hidrogênio



Efeitos benéficos observados com o emprego de luz ultravioleta em combinação com peróxido de hidrogênio ou ozônio, residem no fato de que a taxa de geração de radicais livres é significativamente reforçada (KHATAEE, KASIRI 2010).

É amplamente aceito que o primeiro passo no processo de UV/H₂O₂ é o ataque do fóton contra a molécula de peróxido de hidrogênio e consequente formação de radical hidroxila (•OH) (Equação (6)).

Altas concentrações de H₂O₂ não favorecem necessariamente a cinética da reação, pois, após a reação começar, a etapa de propagação pode ser retraída pelo excesso de peróxido de hidrogênio. Este excesso pode atuar como um radical hidroxila auto consumo (Equação (7)) (KHATAEE, KASIRI 2010).



Este efeito de eliminação de radicais hidroxila produz o radical hidroperóxido que é menos reativo. Assim, o peróxido de hidrogênio em excesso pode reagir com o radical hidroxila e competir com o ataque do radical à matéria orgânica na solução durante a fotólise (KHATAEE, KASIRI 2010).

A cinética UV/H₂O₂ do processo é favorecido até H₂O₂ atingir o ponto crítico, que está relacionado a vários fatores como a quantidade de peróxido de hidrogênio adicionado, pH da reação, comprimento de onda da radiação UV, concentração de matéria orgânica e características estruturais, além de outros fatores específicos, como a presença de sais inorgânicos, que afetam o desempenho da reação do radical hidroxila (KHATAEE, KASIRI 2010).

A radiação UV pertence ao espectro eletromagnético e está situada na faixa de 40 a 400 nm de comprimento de onda, entre os raios-X e a luz visível (JÚNIOR, 2009).

UV- A: 315nm a 400nm (luz negra, pouco nocivo);

UV- B: 280nm a 315nm (nocivo, absorvido por ozônio);

UV- C: 200nm a 280nm (muito nocivo, absorvido pelo ar) ;

Vacuum: 40nm a 200nm.

Outros empregos da radiação podem ser citados, tais como:

- O uso de oxidantes como o O₃, H₂O₂, Fenton, etc. combinados com a radiação UV tem uma série de vantagens na produção de radicais •OH, aumentando a eficiência destes processos.

- Usada na degradação de compostos orgânicos em processos fotoquímicos e fotocatalíticos.

- Utilizado na degradação de compostos como o éter metil terc-butilico, em corantes, no pré-tratamento de surfactantes;

- H_2O_2 pode oxidar diretamente sulfeto, sulfito, nitrito e outros compostos orgânicos e inorgânicos;

- H_2O_2 fornece oxigênio para os microorganismos, auxiliando na biodegradação de muitos poluentes (JÚNIOR, 2009).

3.4 Radicais Hidroxila

Os radicais hidroxila ($\bullet OH$), que são oriundos de reações que envolvem oxidantes fortes como ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), etc., são oxidantes fortes, perdendo apenas para o flúor como demonstrado na Tabela 4 (DOMÉNECH et al., 2001). Os radicais hidroxila são oxidantes limpos por produzirem H_2O e O_2 , são não seletivos e, uma vez gerados, os mesmos atacam agressivamente todos os compostos orgânicos, como descrito na Tabela 5 (MUNTER, 2001). Eles podem degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros e são empregados na remoção de compostos orgânicos, inorgânicos e contaminantes biológicos (BIGDA, 1995; LITTER, 1999) tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou até adsorvidos numa matriz sólida. Os mesmos promovem a mineralização da matéria orgânica em CO_2 , água, íons inorgânicos e ácidos minerais. O ataque inicia-se pela extração de um átomo de hidrogênio da molécula ou pela adição do $\bullet OH$ a um átomo pertencente à insaturações nas moléculas (TEIXEIRA, JARDIM 2004).

TABELA 4 - Potencial redox de algumas espécies oxidantes

Espécie oxidante	Potencial redox /Volts
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte : Domenech et al., 2001

TABELA 5 - Comparação da constante de velocidade de reação (**k**, **L mol⁻¹ s⁻¹**) do ozônio e do radical hidroxila

Composto	O₃	•OH
Alcenos clorados	10 ³ -10 ⁴	10 ⁹ -10 ¹¹
Fenóis	10 ³	10 ⁹ -10 ¹⁰
Aromáticos	1-10 ²	10 ⁸ -10 ¹⁰
Cetonas	1	10 ⁹ -10 ¹⁰
Álcoois	1-10 ²	10 ⁸ -10 ⁹

Fonte : Munter, 2001

Outra característica dos radicais hidroxilas, que os tornam muito eficientes para degradar compostos poluentes, é a sua rápida cinética de reação, para compostos orgânicos observando-se constantes entre 10⁶ e 10¹⁰ L mol⁻¹ s⁻¹, ou seja, atingem valores da mesma ordem de grandeza da constante de difusão do •OH em meio aquoso, no qual $k_{\text{dif}} = 7 \times 10^9$ L mol⁻¹ s⁻¹ (LEGRINI et al., 1993).

Os processos oxidativos avançados baseiam-se na formação de radicais hidroxilas (•OH). Estes radicais têm um potencial de oxidação bastante elevado ($E_0=2,3\text{V}$) e são capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos (CASTRO, FARIA 2001).

O radical hidroxila é conhecido por gerar produtos mais limpos como oxigênio e água, e um ácido fraco, dissociando-se conforme a reação: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^\bullet$. A forma oxidante HO_2^\bullet ocorre em meio alcalino ($\text{pK}_a = 11,6$). Na maioria das vezes, o peróxido é adicionado ao sistema reacional em concentrações que podem variar de 35 a 70% (m/m). As vantagens e desvantagens dos radicais hidroxila estão descritos na Tabela 6 e os mesmos podem ser gerados por oxidação eletroquímica, radiólise, feixe de elétrons e plasma (JÚNIOR, 2009).

TABELA 6 - Vantagens e desvantagens dos Radicais Hidroxila

Vantagens	Desvantagens
Grande capacidade de oxidar compostos diretamente	A taxa de oxidação é limitada pela formação dos radicais $\bullet\text{OH}$
Solubilidade em água	H_2O_2 pode tornar-se receptor de $\bullet\text{OH}$ (reação inversa)
Oxidante limpo	
Boa estabilidade térmica	
Geração de 2 radicais $\bullet\text{OH}$ por molécula de H_2O_2	

Fonte: Júnior, 2009

3.5 Sistemas Homogêneos e Heterogêneos

Nos sistemas homogêneos, não existe catalisador na fase sólida, a degradação do contaminante orgânico pode ser efetuada por dois mecanismos: fotólise direta com ultravioleta e geração de radical hidroxila. O primeiro tem a radiação como única fonte capaz de destruir o poluente, envolvendo a interação de luz com as moléculas, causando a sua dissociação em fragmentos. A fotólise apresenta menor eficiência comparada à geração de radicais $\bullet\text{OH}$ e, desta maneira, é utilizado de forma conjunta a compostos oxidantes, como O_3 e H_2O_2 . Sua aplicabilidade, além da remoção de contaminantes orgânicos, também pode ser encontrada em métodos de desinfecção (HUANG et al., 1993).

Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença de semicondutores. Estes materiais aumentam a velocidade da reação para se atingir um equilíbrio químico sem sofrerem alteração química. As reações realizadas na presença de tais substâncias são denominadas reações catalíticas (CIOLA, 1981).

Os semicondutores (Figura 1) que atuam como fotocatalisadores possuem duas regiões energéticas: a banda de valência (BV), região de energia mais baixa, onde os elétrons não possuem movimento livre; e a banda de condução (BC), região de energia mais alta, onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais. Entre estas duas regiões existe a zona de *band gap*. A energia de *band gap* (E_g) refere-se à energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda menor para outra de maior energia (DAVIS, 1989).

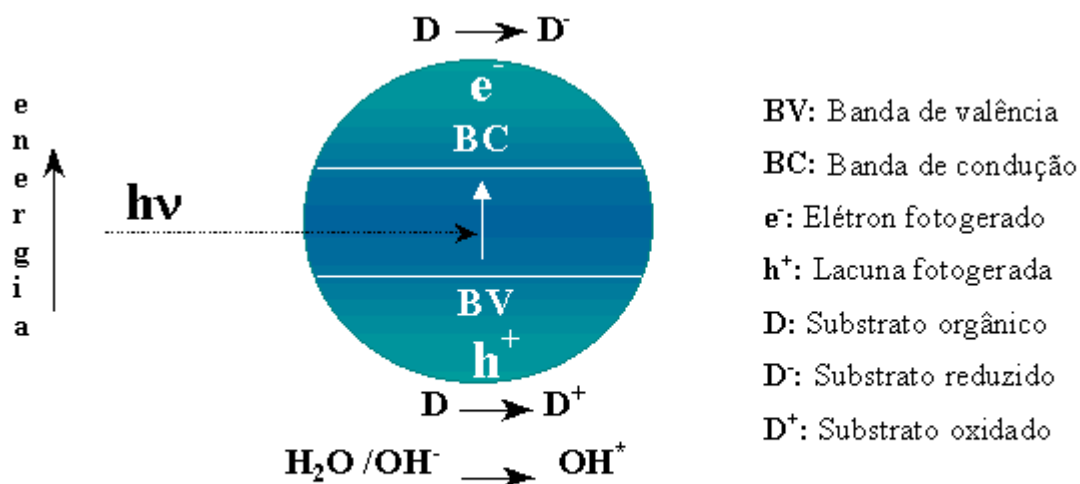


FIGURA 1 – Fotocatálise heterogênea (www.quimica.ufpr.br/tecnorat/fotocatalise.htm)

3.6 Fotocatálise Homogênea

Dentre os processos fotocatalíticos homogêneos existentes, tem-se utilizado o Fenton e o foto-Fenton que apresentam eficiência na formação dos radicais hidroxilas e o custo operacional em relação a outros POA é menor.

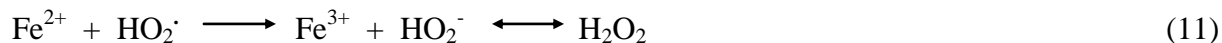
Reagente Fenton

Em 1876, um trabalho pioneiro de Fenton apontou a possível utilização de uma mistura de H_2O_2 e Fe^{2+} para destruir ácido tartárico. Observou que muitas moléculas orgânicas podiam ser facilmente oxidadas sem recorrer a altas pressões, altas temperaturas ou equipamento complexo.

Durante o período de 1901-1928, a estequiometria da reação entre H_2O_2 e Fe^{2+} foi estudada. A extraordinária utilidade prática do reagente de Fenton para a oxidação de compostos orgânicos foi assumido em 1930 como um mecanismo de radical para a decomposição catalítica de H_2O_2 por sais de ferro (KHATAEE, KASIRI 2010).

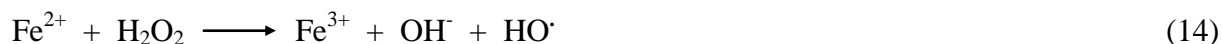
A Reação de Fenton, definida hoje como a geração catalítica de radicais hidroxila a partir da reação em cadeia entre o íon ferroso (Fe^{2+}) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), tem demonstrado ser bastante eficiente na oxidação de compostos orgânicos tóxicos e não biodegradáveis (CASTRO, FARIA 2001).

O mecanismo de geração catalítica de radicais hidroxilas está descrito em Flaherty e Huang (2003), (Equações 8 a 13):



Com excesso de íons Fe^{2+} ocorrem preferencialmente as reações (8) e (9); com o excesso de H_2O_2 ocorrem preferencialmente as reações (8), (10) e (11) e as reações (12) e (13) são desprezíveis. Para concentrações semelhantes de Fe^{2+} e H_2O_2 ocorrem apenas as reações (8), (9), (10) e (11) (CASTRO, FARIA 2001).

Mertz e Waters (1949) demonstraram que a oxidação da matéria orgânica com reagente de Fenton pode ocorrer através de um mecanismo de reação em cadeia na qual a etapa limitante é a formação de radicais hidroxilas (Equações 14 a 19) (CASTRO, FARIA 2001):



O estudo da cinética da reação depende do tipo de substrato orgânico presente no efluente. É consensual que a temperatura, a quantidade de matéria orgânica, as concentrações de peróxido e de ferro influenciam na velocidade de reação. Vários estudos indicam que a reação global com reagente de Fenton é de primeira ordem em relação à concentração do substrato orgânico no efluente (CASTRO, FARIA 2001).

Rossetti et al., (2002), numa aplicação de um sistema POA (Foto-Fenton) usando luz solar, juntamente com um tratamento bioquímico, puderam tornar viável, técnica e economicamente, o processo de tratamento em águas poluídas. Verificaram que em altas concentrações de sulfetos, após o tratamento convencional, estas águas apresentaram altos teores de enxofre, porém devido ao alto poder oxidante do radical hidroxila gerado neste

processo, esses íons sulfetos foram oxidados a íons sulfatos, eliminando o problema ambiental causado pelos íons sulfetos.

O tempo de vida dos estados excitados, variando entre nano e picosegundos, permite o estudo de reações químicas rápidas, modos de transferência de energia e determinação de estruturas moleculares complexas (SILVA, 2002).

Faust e Hoigné (1990) identificaram a influência da luz sobre o íon férrico em meio aquoso. Descobriram que a irradiação no processo Fenton com UV próximo e luz visível melhora o rendimento, regenerando o ferro II e fechando o ciclo catalítico que idealmente produz dois radicais hidroxila para cada molécula de peróxido inicialmente decomposto. Além disso, não se faz necessária a adição de quantidades estequiométricas de ferro ao processo. A desvantagem da reação de Fenton reside no fato de que este não possui uma ação prolongada, cessando tão logo todo o peróxido tenha sido decomposto, necessitando de quantidades estequiométricas de H_2O_2 , em relação ao pH da amostra. A adição de ácido ao meio é muitas vezes dificultada e sua manipulação torna-se difícil quando em matrizes ambientais reais por causar perturbações ainda mais graves que a própria contaminação em si. Pignatello (1992) foi o primeiro a sugerir a utilização da reação Fenton como um método potencial de tratamento de efluentes.

O processo homogêneo, foto-Fenton, tem algumas desvantagens, tais como (i) a faixa de pH em que a reação prossegue, (ii) a necessidade de recuperar o catalisador precipitado após o tratamento e (iii) desativação por alguns agentes complexantes de íons como fosfatos. Reagente de Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2) é conhecido por ter funções diferentes nos tratamentos, quando a quantidade de Fe^{2+} empregada excede a de H_2O_2 , o tratamento tende a ter o efeito de coagulação química, quando os dois valores estão invertidos, o tratamento tende a ter o efeito de oxidação química (KHATAEE, KASIRI 2010).

Em relação ao pH, Sedlak e Andren (1991) relataram valores de pH entre 3 e 5 como o mais eficaz para a oxidação de clorobenzeno. Por outro lado, outros autores como Lypezynska (1994) e Moffett (1987) encontraram para outras condições de pH, como o neutro, ótimo para degradar nitrobenzeno, fenol ou aminas, devido à contribuição de $Fe(OH)^+$ que reage mais rapidamente com peróxido de hidrogênio para produzir radicais hidroxila. Em pH elevado, existe a formação de complexos de Fe^{3+} ou hidróxidos, que são favorecidos e geram os radicais hidroxila assim descritos pelos autores Jeong e Yoon (2005) e Bossmann (2001), (*apud* DURAN et al., 2006).

A geração de $\bullet\text{OH}$ a partir da fotólise de espécies de Fe(III) foi também observada em processos de oxidação em ambientes aquáticos, considerada a responsável pela oxidação de hidrocarbonetos em águas superficiais. Em solução aquosa, íons férricos existem como aquo-complexos, como por exemplo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Com o aumento do pH, ocorre hidrólise formando espécies hidroxiladas, cuja proporção depende do pH. O primeiro equilíbrio de hidrólise está representado na Equação 20, em que para maior simplicidade foram omitidas as águas de hidratação (NOGUEIRA et al., 2005):



Quando complexos de Fe(III) são irradiados, ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal, que implica na redução de Fe(III) a Fe(II) e oxidação do ligante (Equação 21), formando radical hidroxila (NOGUEIRA et al. 2005):



O Fe^{2+} gerado durante irradiação, quando na presença de peróxido de hidrogênio, reage com este dando sequência à reação de Fenton. Neste contexto, a reação é catalítica e é estabelecido um ciclo em que Fe^{2+} é regenerado (NOGUEIRA et al., 2005).

O íon férrico (Fe^{3+}) apresentado na Equação 22, também pode levar à produção de radical hidroperoxila e gerar íons ferrosos. Este processo é conhecido como *Fenton-like* ou tipo-Fenton. A velocidade de remoção de poluentes por este tratamento é bem menor que a catalisada por Fe^{2+} ; entretanto, apresenta como vantagem a existência abundante do ferro neste estado de oxidação e o menor custo (SCAL, 2010).



As seguintes suposições são ditas verdadeiras no processo de fotodegradação: (i) a aproximação para estado estacionário pode ser aplicada para radicais altamente reativos, tais como $\bullet\text{OH}$ e $\text{HO}_2\bullet$; (ii) as reações de terminação radical-radical têm velocidades semelhantes às velocidades das reações de propagação, (iii) a concentração do íon ferroso é mantida constante durante o tempo de reação e (iv) a concentração de oxigênio está sempre em excesso (SILVA, 2002).

Toda a complexidade descrita anteriormente gera inúmeras dificuldades para o estudo da cinética destas reações, pois o mecanismo de oxidação de poluentes orgânicos tem sido tratado como um mecanismo de radicais, porque o processo não segue uma ordem de reação

definida e isto reforça as teorias de que reações fotoquímicas não podem ter sua cinética estudada por modelos de reações térmicas. Wang e Lemley (2001) observaram que as reações fotoquímicas, em geral, são reações muito rápidas, o que torna muito difícil medir a influência da temperatura neste processo, porém, a mesma parece ser diretamente proporcional, ou seja, quando se aumenta a temperatura aumenta a velocidade de reação, embora com pouca influência (SILVA, 2002).

Silva (2002) comenta que do ponto de vista fotoquímico, são dois os principais mecanismos de fotólise dos constituintes do petróleo: via oxigênio singlete e via radical livre, ambos sendo extremamente prejudiciais aos seres vivos microscópicos. Em ambos os casos, são geradas espécies altamente reativas, capazes de agir sobre moléculas orgânicas, inclusive de organismos vivos. Os Plânctons dificilmente sobrevivem em presença de radicais e principalmente de oxigênio singlete. Estudos mostram que um ano após o derramamento de petróleo ocorrido durante a Guerra do Golfo Pérsico em 1991, ainda foram encontrados produtos de oxidação.

Dominguez et al., (1998) observaram que a fotodegradação de substâncias orgânicas pode atingir a mineralização total, sendo o tempo de degradação o único diferencial entre as várias substâncias. O tempo será tanto maior quanto mais estável for a substância a ser degradada. Por exemplo, hidrocarbonetos aromáticos, como o fenol, degradam mais depressa que hidrocarbonetos lineares como o heptano, ou o octano e isto ocorre porque os aromáticos têm em sua estrutura um número maior de regiões de maior densidade eletrônica e sua oxidação requer uma menor energia de ativação. Serrano e Lasa (1997) observaram que compostos clorados e oxigenados sofrem degradação bastante rápida, enquanto moléculas que não possuem pontos sujeitos a ataques eletrofílicos são mais estáveis ao ataque pelo radical hidroxila.

No tratamento de águas residuais, com a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton, a modelagem cinética fenomenológica, em geral é bastante complexa. Isto é causado pela complexidade de resolver as equações que envolvem o balanço de energia radiante, a distribuição espacial da radiação absorvida, transferência de massa, e os mecanismos de degradação fotoquímica ou fotocatalítico envolvendo as espécies radicalares. Desde que o processo depende de vários fatores, a modelagem desses processos envolve muitos problemas. É evidente que esses problemas não podem ser resolvidos através de correlação linear simples multivariada. Redes neurais artificiais são agora comumente usadas em muitas áreas da

química e representam um conjunto de métodos que podem ser úteis na solução de tais problemas. Uma das características de modelagem baseada em RNA é que ele não exige a descrição matemática dos fenômenos envolvidos no processo (KHATAEE, KASIRI 2010).

Os processos Fenton e foto-Fenton aqui descritos apresentam eficiência na oxidação de uma ampla variedade de compostos orgânicos. Vários fatores influenciam a velocidade de degradação, como a estrutura química do contaminante, pH, concentração de ferro e de peróxido de hidrogênio e a carga orgânica presente. A simplicidade de aplicação dos processos e sua alta eficiência de degradação, principalmente quando sob irradiação, são seus principais atrativos.

3.7 Cromatografia Gasosa com Detector por Espectrometria de Massa (CG-EM)

A Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa (CG-EM) é uma das ferramentas mais importantes da química analítica moderna, porque ela associa a característica única da cromatografia, que é a separação dos diversos componentes da amostra à capacidade da espectrometria de massa de identificação dos mesmos.

A Tabela 7 apresenta uma relação de 15 HPA com os seus parâmetros de identificação (tempo de retenção/ordem de eluição e íons característicos).

Para análise quantitativa por CG-EM é necessário o uso de uma técnica de resposta como a do íon seletivo, ou SIM (do inglês, *Selective Ion Monitoring*), através da monitoração dos fragmentos de cada composto estudado e com isso obter limites de detecção na faixa de concentração de $\mu\text{g kg}^{-1}$. Quando os compostos alvos são os HPA é necessário escolher com muito cuidado quais fragmentos serão monitorados, caso contrário a ausência de apenas um fragmento contido na programação é suficiente para que todo o pico não seja integrado. A USEPA disponibiliza no seu método 8270D uma tabela com os principais fragmentos de vários compostos orgânicos semivoláteis, dentre eles os HPA (MOZETO et al., 2006).

TABELA 7 - Tempos de retenção obtidos para cada HPA e seus respectivos padrões interno (PI) e secundário (PS), bem como a ordem de eluição

Composto	Íon Principal (relação massa e carga)	Íons Secundários	Tempo de retenção	Ordem de eluição
Acenafteno	154	153,152	7.737	3
Acenaftileno	152	151,153	7.394	2
Antraceno	178	176,179	11.285	6
Benzo(a)antraceno	228	229,226	19.909	9
Benzo(a)pireno	252	253,125	23.664	12
Benzo(b)+(k)fluoranteno	252	253,125	22.914	11
Benzo(g,h,i)perileno	276	138,277	26.665	15
Criseno	228	226,229	20.025	10
Dibenzo(a,h)antraceno	278	139,279	26.149	14
Fenantreno	178	179,176	11.156	5
Fluoranteno	202	101,203	14.894	7
Fluoreno	166	165,167	8.763	4
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276	138,227	26.084	13
Naftaleno	128	129,127	5.046	1
Pireno	202	200,203	15.630	8

Fonte: GUIMARÃES et al., 2010

3.8 Carbono Orgânico Total

Na prática, o carbono orgânico total (COT) pode ser proveniente de fontes naturais e antrópicas e mesmo que não seja diretamente responsável por perigos para a saúde humana, a sua determinação é importante para todo o tipo de água. Pesquisadores devem considerar que COT depende do tipo da água medida, mas também é afetado por vários parâmetros, como temperatura, salinidade, pH, atividade microbiana e da vegetação circundante. Consequentemente, o valor COT é altamente variável: de menos de 1 mg / L no subsolo ou águas do mar, a 2-10 mg / L em águas do lago ou rio, até 10 g / L em pântanos e mangues. Outros pontos de preocupação são a interpretação útil da variação do valor COT durante o tempo e a investigação do conhecimento dos compostos responsáveis por seu valor (VISCO et al., 2005).

Visco (2005) comenta que várias normas europeias fornecem orientações para a correta determinação do carbono orgânico em águas, cujo conteúdos de COT para águas residuárias variam de 0,1 a 10.000 mg/L, enquanto valores mais baixos são previstos apenas

em casos especiais, tais como, por exemplo, água potável ou água ultrapura para a indústria eletrônica (microprocessadores) e de fármacos. Nestes casos, um instrumento muito sensível é necessário.

Em todos os países, a análise do COT é reconhecida como o índice mais adequado para o controle de resíduos civil e industrial. Seguindo as regras de instrumentação, o carbono orgânico total é uma medida indireta da presença de átomos de carbono orgânico em águas sem qualquer informação sobre a natureza e a estrutura da matéria orgânica. Em águas poluídas, o COT é principalmente devido às contribuições antrópicas, tais como fertilizantes, pesticidas, surfactantes, solventes provenientes de seu uso direto ou de estações de tratamento de esgoto ineficiente (VISCO et al., 2005).

A determinação do COT é baseada na oxidação quantitativa da matéria orgânica contida na solução e a medição instrumental do CO_2 produzido é estequiometricamente correlacionada com o valor de COT. Diferentes moléculas orgânicas são completamente oxidadas em diferentes condições experimentais. A maioria das substâncias recalcitrantes, geralmente mais tóxicas, exige condições muito drásticas; sendo assim, as reações COT testam a tecnologia analítica destes instrumentos capazes de garantir uma oxidação completa (mineralização) de todos os compostos orgânicos possíveis (VISCO et al., 2005).

Matrizes de água podem conter carbono inorgânico: CO_2 dissolvido, carbonato e bicarbonato. Para discriminar entre o carbono inorgânico e CO_2 produzido a partir da oxidação de moléculas orgânicas na amostra, duas abordagens gerais são usadas para medir COT. Uma abordagem determina COT, subtraindo o valor medido de carbono inorgânico total (CIT) do valor medido de carbono total (CT), que é a soma do carbono orgânico e carbono inorgânico: $\text{COT} = \text{CT} - \text{CIT}$

A outra abordagem, primeiro limpa o CIT, a partir da amostra antes de qualquer medida de carbono orgânico ser realizada. No entanto, este passo, CIT, purga também algumas moléculas orgânicas como benzeno, tolueno, ciclohexano e clorofórmio em parte pode escapar em stripping que podem ser oxidadas a CO_2 e quantificadas como carbono orgânico purgável (COP). O restante da matéria orgânica na amostra também é oxidado a CO_2 e quantificados como carbono orgânico não purgável (CONP). Nesta abordagem, COT é a soma de COP e CONP. Figura 2 resume as relações a partir da definição anterior mencionado.

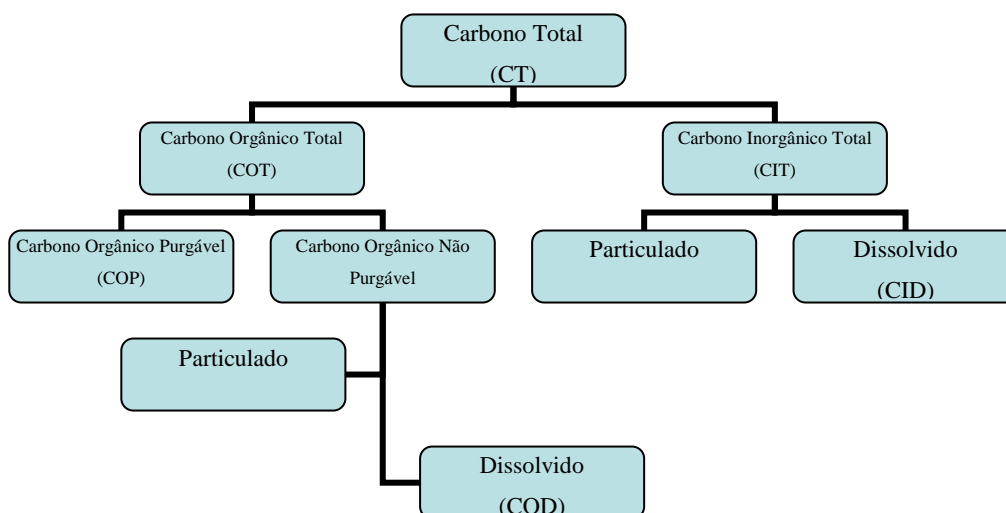


FIGURA 2 - Carbono na água (VISCO et al., 2005).

3.9 Toxicidade

Análises físico-químicas podem quantificar e qualificar substâncias presentes nos efluentes, mas nada dizem sobre seus efeitos biológicos, que podem ser diferentes quando presentes em misturas. Ensaio de toxicidade determinam o potencial tóxico de um agente químico, biológico ou de uma mistura complexa, cujo efeito pode ser mensurado através da resposta de organismos vivos testes, que pode ser observada através de parâmetros como: morte, falta de locomoção, diminuição da emissão de luz, diminuição da capacidade reprodutiva, etc.

Segundo Cammarota (2011), existem dois tipos de toxicidade que devem ser abordadas em relação à toxicidade das águas:

a) Toxicidade aguda: é a quantidade de composto tóxico ou mistura de substâncias tóxicas que provoca inibição em 50% dos organismos testados. Pode ser representada por várias siglas, como dose letal (DL_{50}), concentração do efeito não observado (CENO), concentração letal (CL_{50}) e concentração efetiva (CE_{50}). Os efeitos agudos são observados em até 96 horas.

b) Toxicidade crônica: são informações a respeito da toxicidade cumulativa de um agente tóxico. Os efeitos são subletais e permitem a sobrevivência do organismo, afetando suas funções biológicas. Os organismos são expostos durante pelo menos a metade de um estágio da vida, e estas análises resultam na determinação da máxima concentração admissível do tóxico (MCAT) e na determinação da CENO crônica.

Efluentes, mesmo tratados, lançados continuamente num corpo receptor, podem provocar efeitos crônicos, quando os organismos aquáticos são expostos mesmo que em baixas concentrações de determinados poluentes por longos períodos de tempo. Neste caso, por consequência destes lançamentos, alguns bioindicadores são usados de acordo com normas estabelecidas.

Os bioindicadores mais usados para este teste são: bactérias, algas, crustáceos, bivalves, peixes e plantas aquáticas. No Brasil a ABNT tem várias normas relativas a esses testes (NBR 12173 a 12176, NBR 12648, NBR 13373). A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB-SP) também estabeleceu normas sobre toxicidade (L 5.018 a 5.022, L 5.277, L 5.228), o mesmo ocorrendo com a Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente do Rio de Janeiro (FEEMA-RJ) (MF 451 a 459). A Tabela 8 indica quais os organismos testes mais utilizados em ensaios de toxicidade.

TABELA 8 - Organismos testes mais utilizados em ensaios de toxicidade

Organismo		Ensaio	Resposta
Peixe Danio Rerio		Toxicidade aguda – água doce (CL ₅₀)	Morte de indivíduos jovens após 48 a 96 h
Microcrustáceos	Daphnia	Toxicidade aguda – água doce (CE ₅₀)	Imobilização de indivíduos jovens (de 6 a 24 h de idade) após 24 a 48 h
Magna, D. Similis			
Microcrustáceo	Artemia	Toxicidade aguda – água salgada (CL ₅₀)	Morte após exposição dos organismos (com 24h de vida após eclosão dos ovos) por um período de 24h
Salina			
Bactérias	Photobacterium	Toxicidade aguda – água salgada (CE ₅₀)	Redução da bioluminescência após 15 min
phosphoreum, vibrio fisheri			
(microtox)			

Fonte: CAMMAROTA, 2011.

Um organismo amplamente utilizado para avaliar a toxicidade de efluentes é a *Artemia salina* (Crustácea, Anostraca) que é um microcrustáceo de água salgada, o qual é utilizado como alimento vivo para peixes, sendo seus cistos encontrados facilmente em lojas de aquaristas. O ciclo de vida da *Artemia* se inicia pela eclosão de cistos dormentes, os quais são embriões encapsulados metabolicamente inativos. Esses cistos podem permanecer no estado dormente por muitos anos, desde que mantidos em lugar sem umidade. Quando esses cistos

entram em contato com água salgada, eles se tornam hidratados e reassumem o seu desenvolvimento (MATTHEUS, 1995).

Mattheus (1995), também menciona que além dos organismos testes mencionados, também podem ser utilizadas enzimas, pois, os compostos tóxicos afetam a atividade enzimática e o grau de inibição dessa atividade pode ser quantificado em ensaios *in vitro*, permitindo estimar a toxicidade causada pelos compostos presentes no efluente. As enzimas mais utilizadas são: desidrogenases, ATPases, esterases, fosfatases, ureases e luciferases, entre outras. Os testes com enzimas são rápidos e de custo relativamente baixo, mas sua aceitação e padronização por instituições e agências ainda estão em andamento.

3.10 Redes Neurais Artificiais

São técnicas computacionais que apresentam um modelo matemático inspirado na estrutura neural de organismos inteligentes para simular o processo de aprendizagem dos neurônios no cérebro humano, as Redes Neurais Artificiais (RNA) permaneceu pouco estudada por muito tempo, sendo utilizada basicamente no reconhecimento de imagens. Um breve histórico de redes neurais é apresentado por Nelson e Illingworth (1991), outra referência geral pode ser vista no livro de Dayhoff (1990), (apud SILVA, 2002).

No aprofundamento das pesquisas foi desenvolvido o “Perceptron” (Figura 3) na década de 1950, várias tentativas foram feitas de se imitar o desempenho do cérebro humano através de dispositivos capazes de aprender por treinamento, entretanto, somente a partir da década de 1980, resultados realmente positivos foram obtidos, estes dispositivos foram denominados redes neurais artificiais (MAITELLI et al., 2008).



FIGURA 3 – Perceptron (ARAUJO et al., 2011).

Os termos “Redes Neurais”, “Conexionismo” e “Computação Distribuída Paralela” são sinônimos, e referem-se às máquinas (dispositivos) que, ao contrário dos computadores convencionais, têm uma estrutura que busca em algum nível refletir o que se conhece sobre a estrutura de funcionamento do cérebro humano. De forma bastante simples, pode-se dizer que uma rede neural é um programa de computador que tenta imitar a intrincada estrutura de funcionamento do cérebro humano, refletindo no comportamento de uma máquina que aprende situações de causa-efeito. Os estudos de redes neurais podem muito bem ser enquadrados na área de Inteligência Artificial, que é uma área da computação cujo interesse consiste em elaborar programas de computador baseados no funcionamento do cérebro humano (MAITELLI et al., 2008).

Caudill (1991) faz um estudo das principais características das redes neurais comparando-as com outras técnicas de inteligência artificial, principalmente os sistemas especialistas, que são baseados em regras muito bem determinadas (previsíveis e explicáveis) desenvolvidas a partir de conhecimento obtido diretamente de especialistas, tendo sua base construída, portanto, em Regras Heurísticas; sendo assim, normalmente não possui nenhuma capacidade de extrapolar fatos ou generalizar conclusões. Na Tabela 9 se resumem estas comparações.

TABELA 9– Comparação rede neural versus sistemas especialistas

Características	Rede Neural	Sistemas Especialistas
Capacidade de explicação	pouca ou nenhuma	excelente
Aquisição de conhecimento	números de exemplos	especialistas
Softwares disponíveis	Poucos	grande números
Tempo de desenvolvimento	poucas semanas ou meses	12 a 18 meses
Manutenção do sistema	Simples	muito complexa
Velocidade de processamento	mais rápida	demorada

Fonte : CAUDILL, 1991

Há um grande número de tipos de redes que são estudados atualmente, que vão desde um simples *perceptron* (para o qual foi desenvolvido o primeiro algoritmo de treinamento) até redes reticuladas com fluxo de processamento de informações bastante complexo. No entanto, o maior número de aplicações práticas conhecidas (cerca de 95%) concentra-se no tipo de redes multicamadas diretas.

A primeira conferência sobre redes neurais foi realizada em 1987 pelo Instituto Americano de Engenharia Elétrica e Eletrônica, tendo sido descrita nesta ocasião como “o despontar de uma nova era”. Nela, os cientistas expuseram procedimentos computacionais inspirados em redes celulares dos cérebros humanos. Depois desta data ocorreu um aumento significativo no número de pesquisas e de trabalhos publicados nesta área. Foram formadas sociedades mundiais de pesquisa e o tema tem sido abordado pelos principais centros de computação, principalmente na área de Engenharia Elétrica (MAITELLI et al., 2008).

A origem das RNA (redes neurais artificiais) é baseada nos modelos utilizados para descrever os neurônios biológicos de animais vertebrados (KOVÁCS 1996; HAYKIN 1994). Elas se compõem de unidades de processamento simples, os neurônios, que calculam determinadas funções matemáticas, em geral não lineares e são baseados em como se pensa que o cérebro funciona (BRAGA et al., 2000).

Os neurônios biológicos são compostos basicamente de três partes: o corpo celular ou soma, os dendritos e o axônio (Figura 4). Os dendritos recebem as informações oriundas de outros neurônios e os conduzem até o corpo celular. No corpo celular a informação é processada e novos impulsos são gerados e transmitidos através do axônio aos dendritos de outros neurônios (BRAGA et al., 2000).

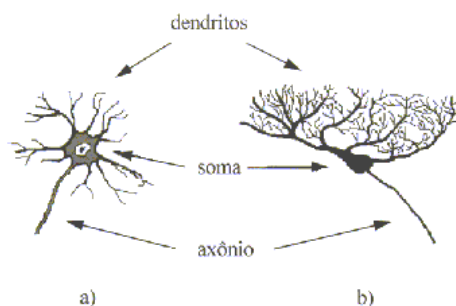


FIGURA 4- Estrutura básica de um neurônio. a) neurônio da medula espinhal , b) neurônio do cerebelo (GIROTO, 2002).

O ponto de contato entre o axônio de um neurônio e o dendrito de outro é chamado de sinapse. As sinapses são válvulas capazes de controlar o fluxo de informação entre os neurônios da rede. Os sinais vindos dos neurônios pré-sinápticos são passados para o corpo dos neurônios pós-sinápticos, onde são comparados com outros sinais recebidos pelo mesmo. Quando a soma dos impulsos ultrapassa o limiar de excitação do neurônio biológico, este produz um impulso elétrico (GIROTO, 2002).

Quanto ao corpo do neurônio artificial, este é emulado por uma função simples que soma os valores de cada entrada multiplicada pelo seu peso (soma ponderada) e, o resultado é submetido a uma função de ativação que ‘dispara’ o neurônio artificial se o valor for superior a um limite adotado (BRAGA et al., 2000).

Teoricamente, a aplicação de redes neurais para aproximação funcional pode ser analisada usando-se o teorema de Wierrstrass Haaser (1971). Este teorema afirma, basicamente, que qualquer função contínua de valores reais definida em intervalo limitado pode ser aproximada por um polinômio. Se a função de ativação de cada elemento da rede neural for uma função contínua de valor real, ela também poderá ser aproximada por um polinômio e consequentemente a relação funcional de entrada e saída da rede poderá também ser aproximada por um polinômio. Assim sendo, será sempre possível definir uma rede neural de múltiplas camadas para atuar como aproximação de um mapeamento não linear específico.

Modelos com redes neurais artificiais exibem o comportamento baseado em regras de sistemas inteligentes sem, no entanto, conter qualquer representação explícita das regras. Ao contrário da utilização de regras explícitas, os modelos de redes neurais baseiam-se em um número de elementos de processamento bastante simples (neurônios), os quais interagem através de um conjunto de conexões unidirecionais ponderadas. O conhecimento é internamente representado pelos valores dos pesos e pela topologia (forma) das conexões. A aprendizagem envolve a modificação dos valores dos pesos das conexões. As redes podem aprender e adaptar-se às entradas de processos, permitindo a representação de sistemas complexos de engenharia, os quais seriam difíceis de serem modelados pela abordagem tradicional (modelagem empírico-determinística).

O interesse na aplicação das redes neurais para a engenharia química tem aumentado nestas últimas décadas; ela tem sido utilizada para o desenvolvimento de modelos de equipamentos como reatores, na modelagem dinâmica para controle de processos, inferência de sistemas dentre outros (MAITELLI et al., 2008).

Desta forma, as redes neurais artificiais parecem ser particularmente adequadas para tarefas de engenharia de processos químicos que requerem o conhecimento de sinal ou controle de entrada e saída contínuos em processos com modelos ou dados incertos. Várias áreas de engenharia de processos químicos, tais como, detecção e diagnóstico de falhas, controle de processos, projeto de processos e simulação de processos, *Soft Sensors*, podem tirar vantagem destas propriedades descritas acima (CAUDILL, 1991).

Uma característica dos processos químicos é que a maioria deles apresenta fortes não linearidades, as quais dificultam a obtenção de modelos fenomenológicos, a ponto de, em alguns casos, conseguir-se apenas um modelo extremamente simplificado, válido em condições muito específicas. Assim, as redes neurais surgem como uma técnica interessante devido a sua característica de ‘aprender’ o que ocorre no processo, podendo-se contornar as dificuldades de obtenção de modelos fenomenológicos. Entretanto, o sucesso da modelagem de processos via redes neurais depende do conhecimento das principais variáveis do processo (selecionar as variáveis que têm influência real sobre o processo em estudo), além de ser necessária uma base de dados que contenha todas as informações do processo e abranja o domínio desejado (ter em mãos o máximo de informação sobre o processo e as variáveis em estudo) (SILVA, 2002).

Por mais diversas que sejam as aplicações existentes de redes neurais, o aspecto comum a todas elas é que a rede é capaz de estabelecer associações entre entradas e saídas conhecidas (pares de entrada-saída de um dado sistema), através da experimentação de um grande número de situações; as informações de entrada são colocadas em uma rede de nódulos (neurônios artificiais) que interagem matematicamente entre si; baseado nestas informações surge um mapeamento do modelo entrada/saída macroscópico esperado, ou seja, as interações entre os nódulos são bem definidas e ajustadas até que as relações entrada/saída desejadas sejam apropriadamente obtidas. Assim sendo, verifica-se que as redes neurais artificiais se preocupam intimamente com o modo com que as relações se desenvolvem, ao contrário da maior parte das aplicações de inteligência artificial, por exemplo, os Sistemas Especialistas (CAUDILL, 1991).

Uma característica marcante das redes neurais é a sua total independência do conhecimento da natureza fenomenológica do processo que se vai abordar, de modo que tal abordagem torna-se interessante quando as regras de um determinado processo não são determinísticas ou são muito complexas, como por exemplo, problemas onde ocorrem variáveis não-lineares. Tais problemas podem ser resolvidos com o uso de redes neurais artificiais, pois os neurônios artificiais apresentam resposta não-linear e são altamente conectados, podendo mapear uma relação de entrada-saída (MAITELLI et al., 2008).

Tratamento de águas residuais através da aplicação de processos foto-oxidativo é, em geral, bastante complexa. As equações matemáticas que descrevem o desempenho dos processos envolvem o balanço de energia radiante, a distribuição espacial da radiação

absorvida, transferência de massa, e os mecanismos que envolvem as espécies radicalares. Um problema tão complexo não pode ser resolvido por correlação linear simples ou multivariada nem por modelos determinísticos. As RNA são muito úteis para resolver este problema, pois não exigem a descrição matemática dos fenômenos envolvidos no processo, somente se utilizam dos dados de entrada e saída do processo (modelo caixa preta) (KHATAEE, KASIRI 2010).

As etapas para o desenvolvimento de um modelo de rede neural são: análise de processo e construção da base de dados, configuração de uma estrutura de rede neural e, por último, treinamento ou aprendizado da rede (SILVA, 2002).

3.10.1 Aproximação por Redes Neurais

Redes neurais artificiais são compostas de vários elementos (Figura 5) computacionais simples (nódulos- neurônios artificiais) que interagem localmente. A arquitetura destes modelos é especificada pelas características dos neurônios, topologia da rede e algoritmo de treinamento (QUANTRILLE et al.,1991).

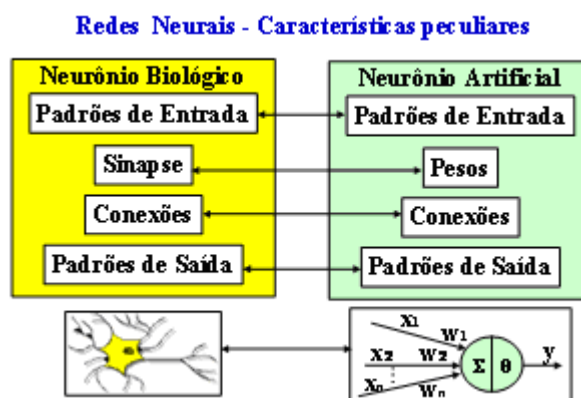


FIGURA 5 – Características das Redes Neurais (QUANTRILLE et al.,1991).

Os nódulos em redes neurais artificiais são processadores bastante simples inspirados por seus similares biológicos (neurônios cerebrais). A Figura 6 mostra a anatomia deste elemento de processamento onde a maioria dos cálculos são efetuados, Equação 23.

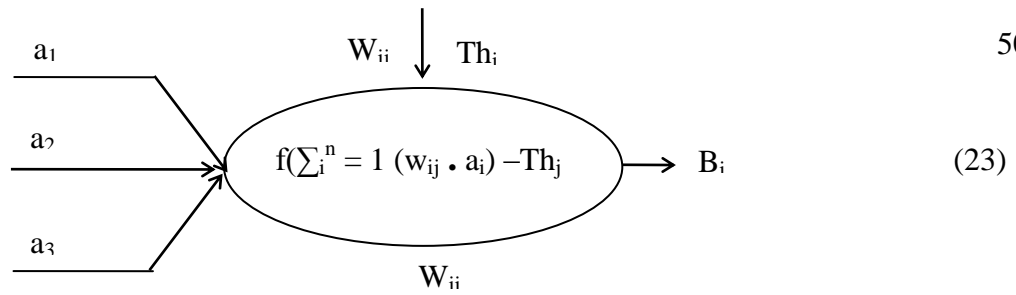


FIGURA 6 -Anatomia do J-ésimo nóculo (neurônio artificial) (QUANTRILLE et al.,1991).

Os valores dos componentes do vetor-entrada “a” têm um efeito sobre a saída “b” do neurônio, mas alguns componentes adicionais do nóculo também afetam “b”, o **W_{ij}** que é correspondente ao componente do “a_i” de entrada do j-ésimo nóculo. Cada entrada é multiplicada pelo seu fator ponderal respectivo e esta entrada ponderada é utilizada para os próximos cálculos. Estes fatores ponderais, ou pesos, podem assumir efeitos inibitórios ou excitatórios. Se **W_{ij}** é ajustado tal que o produto **W_{ij}a_i** seja positivo (e de preferência grande), a tendência é de excitação do neurônio “j”. Se **W_{ij}a_i** for negativo, esta entrada ponderada inibirá o nóculo. Se **W_{ij}a_i** assumir um valor muito pequeno em relação aos outros sinais (ou entradas ponderadas **W_{ij}a_i**), o efeito será muito pequeno ou nulo sobre o nóculo (QUANTRILLE et al.,1991).

A atividade residual interna do J-ésimo nóculo, **Th_j**, controla a ativação total do nóculo. O nóculo primeiro calcula o somatório de todas as entradas ponderadas e depois calcula a ativação total pela subtração do valor residual interno Equação 24:

$$Ativação\ Total = \sum_{i=1}^n (w_{ij} \cdot a_i) - Th_j \quad (24)$$

Se **Th_j** tem valor grande e positivo, o nóculo tem uma ativação residual interna alta, o que inibe a excitação do mesmo. Ao contrário, se **Th_j** for nulo ou assumir valores negativos (em alguns casos), o neurônio artificial tem uma baixa ativação residual interna, sofrendo excitação mais facilmente; se nenhuma ativação interna for especificada, deve-se assumir **Th_j** nulo (QUANTRILLE et al. 1991).

Verifica-se então que o neurônio artificial (Figura 7) realiza seus cálculos (Equação 25) baseados em suas informações de entrada. Ele faz o somatório do produto entre os vetores “a” e “w_J”, subtrai a ativação residual interna e então passa este resultado para uma forma funcional, f(), ou seja:

$$f(w_j A - Th_j) = f(\sum_{i=1}^n (w_{ij} \cdot a_i) - Th_j) \quad (25)$$

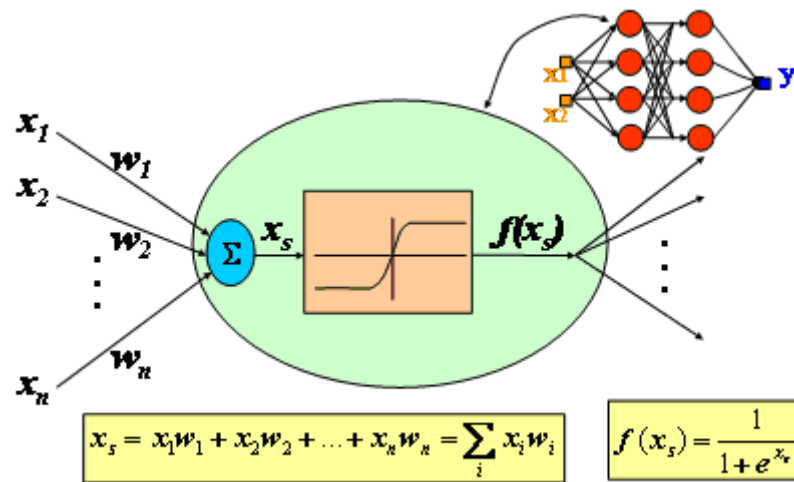


FIGURA 7 - Neurônio ampliado (QUANTRILLE et al.,1991).

Esta forma funcional poderia ser qualquer função como logarítmica, exponencial, raiz quadrada etc., mas os matemáticos e cientistas da computação reportam que as funções sigmoidais são vantajosas para esta aplicação. A função típica utilizada pode ser representada pela Equação 4 e Figura 8.

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (4)$$

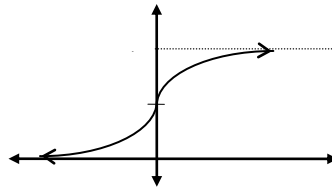


FIGURA 8 - Função sigmoidal (QUANTRILLE et al.,1991).

Esta é uma função monotonamente crescente, com valores limitantes de 0 em $X \rightarrow -\infty$ e 1 em $X \rightarrow +\infty$. Por causa destes limites, as funções sigmoidais são chamadas de funções de valores residuais. Sendo contínuas e monótonas, resultam normalmente em RNA bem comportadas, além de propiciarem um treinamento mais rápido e eficiente.

3.10.2 Topologia de uma Rede Neural Artificial

A topologia da rede neural artificial se refere à maneira como os neurônios artificiais estão interconectados e organizados em camadas. Existem três opções de conexões de neurônios, conforme Figura 9.

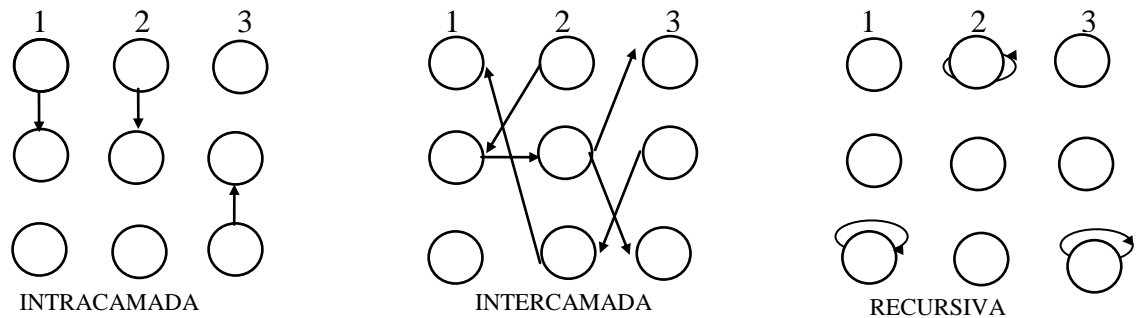


FIGURA 9 - Opções de conexões entre neurônios em RNA (QUANTRILLE et al.,1991).

Em conexões intracamadas, as saídas de um neurônio alimentam outros neurônios de uma mesma camada. Em conexões intercamadas, as saídas de um neurônio em uma camada alimentam nódulos de outras camadas. Finalmente, em conexões recursivas, a saída de um nódulo alimenta ele próprio.

Segundo Quantrille e Liu (1991), a conexão intercamadas é particularmente importante para as aplicações de engenharia. Dentro destes esquemas de interconexão, existem duas opções: as conexões por retroalimentação e por alimentação direta, conforme Figura 10.

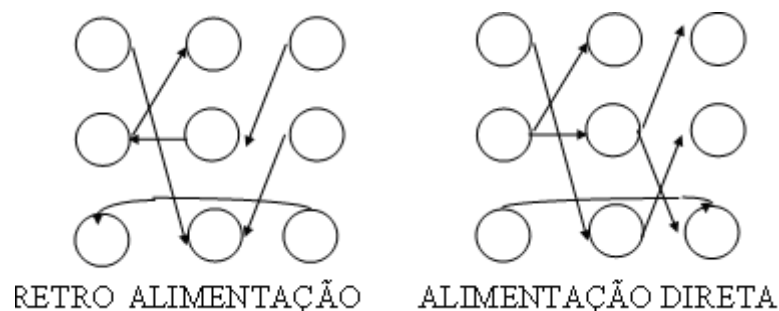


FIGURA 10- Opções de conexões intercamadas (QUANTRILLE et al., 1991).

A topologia ideal deve ser escolhida de acordo com a natureza do problema a ser resolvido. Segundo os autores acima, para modelagens dinâmicas de equipamentos, o que se quer é mapear uma resposta baseada em informações de entrada e saída, para tanto deve ser

utilizada a conexão intercamada com alimentação direta. Uma rede neural artificial com esta topologia também pode ser chamada de “*multilayer perceptron*” (MLP), por ser menos complexa, tem um número maior de teorias matemáticas relacionadas a ela.

3.10.3 Treinamento da Rede

O treinamento ou aprendizado supervisionado de uma rede neural visa a obtenção de um erro mínimo, medido como sendo a diferença entre saída calculada pela rede e o valor desejado (dados conhecidos para a saída desejada), com o objetivo de que esta consiga prever as saídas corretamente mediante a entrada de dados desconhecidos para ela. Este processo de aprendizado consiste em ajustes sucessivos dos pesos e, em alguns algoritmos, dos resíduos de ativação, de forma a se obter, como já foi dito, os dados de saída da rede os mais próximos possíveis dos desejados. Esta é a etapa que exige maior demanda computacional na utilização de qualquer rede neural.

Para realização deste processo que, na realidade, matematicamente se trata de uma otimização, existem alguns algoritmos já estabelecidos que apresentam características peculiares nas suas utilizações.

A maior parte dos algoritmos de treinamento existentes na literatura são baseados nos métodos de gradientes descendentes e nos métodos de Newton. As abordagens baseadas nos métodos de Newton apresentam, em geral, melhores resultados pelo fato de serem métodos de segunda ordem, apresentando uma convergência quadrática próxima ao mínimo. No entanto, estes métodos apresentam como limitação o grande espaço de memória requerido e o volume de cálculos matriciais envolvido, o que os torna praticamente inviáveis para redes de grandes dimensões. Diversos métodos, denominados quase-Newton, têm sido propostos com o intuito de reduzir a memória requerida e o volume de cálculos. Estes se baseiam principalmente em simplificações na Matriz de Hessiano, reduzindo o tamanho desta e simplificando a sua forma de cálculo (ROOBITAILLE, 1996; MAITELLI et al., 2008).

Dentre os algoritmos citados na literatura, pode-se destacar, pela frequência de utilização, dois algoritmos baseados em métodos de otimização diferentes: o de Retropropagação (*Backpropagation*), com a regra do delta generalizado, que é um método de gradiente descendente bastante utilizado e citado frequentemente na literatura; e o método de Levenberg-Marquardt, baseado no método quase-newton de mesmo nome e que, a depender do tamanho da rede que se esteja utilizando, é muito mais eficiente que o primeiro.

O algoritmo de Retropropagação (“*Backpropagation*”) tem sido utilizado com bastante sucesso para o treinamento de redes neurais artificiais em diversas aplicações, sendo este o primeiro método que surgiu para o treinamento de uma RNA direta, tendo sido desenvolvido por Rumelhart et al. (1986). Este algoritmo ajusta os pesos em uma rede neural direta (Figura 11), consistindo de várias camadas internas e uma camada de saída. A meta é fazer com que a rede consiga associar estados de saída específicos (dito estados-alvo) a cada um dos vários estados de entrada. Tendo “aprendido” as relações fundamentais entre as entradas e as saídas, então, a rede neural pode produzir a saída correta a partir de uma entrada não vista previamente (MAITELLI et al., 2008).

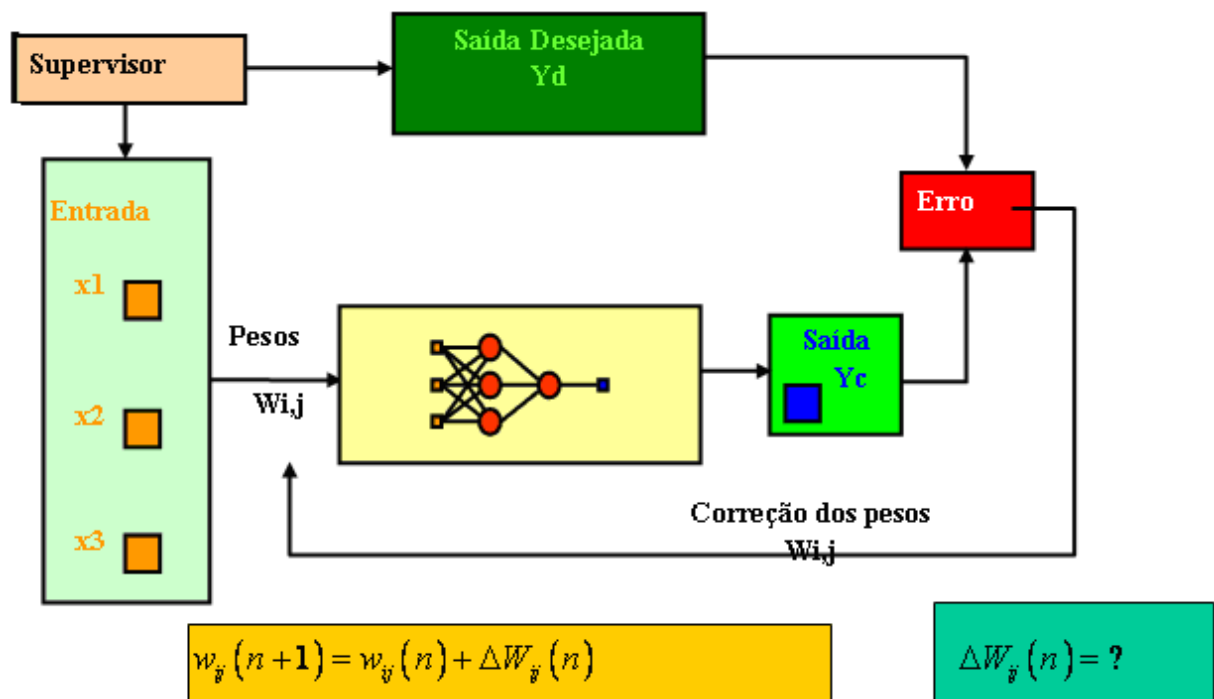


FIGURA 11 – Mecanismo de Treinamento (QUANTRILLE et al.,1991)

O algoritmo Levenberg-Marquardt, é uma aproximação do método de Newton, ele melhora o método de Gauss-Newton por meio da utilização de uma taxa de aprendizado variável. Proposto para ajuste de pesos da rede por ciclo, este algoritmo de treinamento é uma técnica de otimização numérica que demanda uma grande quantidade de memória e elevada complexidade computacional, o que pode tornar sua utilização ineficiente para redes muito grandes; entretanto, a cada dia computadores com maior capacidade de memória e processamento são lançados no mercado, minimizando essa restrição (MAITELLI et al., 2008).

O algoritmo utilizado para este trabalho será Levenberg-Marquardt, através do pacote computacional comercial MATLAB 8.0. O algoritmo de Levenberg-Marquardt é baseado no método quase-Newton de mesmo nome proposto primeiramente por Hagan et al. (1994), e que, a depender do tamanho da rede utilizada, é muito mais eficiente que o do primeiro tipo (Retroalimentação).

3.10.4 Trabalhos utilizando POA com modelagem RNA

Na literatura consultada pode-se observar que as redes neurais vem sendo cada vez mais utilizadas na modelagem de POA. As Tabelas 10 e 11 apresentam trabalhos utilizando redes neurais artificiais.

TABELA 10 - Trabalhos de Engenharia Química desenvolvidos no início dos estudos de RNA

Área	Referência
Modelagem com detecção e diagnósticos de falhas.	Hoskins e Himmelblau – 1988
Modelagem e controle de processos químicos	Bhat, Mcavoy 1990; Su et al., 1992
Processos Industriais de polimerização	Chan, Nascimento 1994; Nascimento, Giudici 1998; Nascimento et al., 1999
Medição de distribuição granulométrica	Guardani e Nascimento et al., 1999
Previsão de teores de ozônio na atmosfera em áreas urbanas	Guardani et al., 1997
Otimização de unidades industriais	Nascimento et al., 2000
Cinéticas de reações fotoquímicas complexas para projetos de reatores fotoquímicos	Braun et al., 1993

TABELA 11 - Trabalhos desenvolvidos nos estudos de POA e Redes Neurais Artificiais

Processo de tratamento	Alvo de tratamento	RNAs arquitetura	função de treinamento	Referências
Foto-Fenton	Soluções salinas contendo gasolina crua	Feed-forward back Propagation	-	Moraes et al., 2004 (<i>apud</i> Khataee e Kasiri 2010)
Foto-Fenton	Reactive Blue 4	Feed-forward back Propagation	Marquardt algoritmo de ajuste não-linear	Duran et al., 2008 (<i>apud</i> Khataee e Kasiri 2010)
Foto-Fenton	Imipramina	Feed-forward back Propagation	Conjugado gradiente descendente	Calza et al., 2008
Foto-Fenton	2,4-dimetil anilina	Feed-forward back Propagation	-	Gob et al., 1999

Fenton	Antibióticos	Feed-forward back Propagation	Levenberg–Marquard	Emolla et al., 2010
Fenton	Reactive Blue Brilliant e Blue 49	-	-	Yu et al 2010., (apud Khataee e Kasiri 2010)
Foto-Fenton	Ciclo combinado com gaseificação integrada (IGCC)	Feed-forward back Propagation	-	Duran et al., 2009
Foto-Fenton	orange II	Feed-forward back Propagation	Marquardt algoritmo de ajuste não-linear	Monteagudo et al., 2010
Foto-Fenton	Álcool polivinílico (PVA)	Feed-forward back Propagation	-	Giroto et al., 2006
Foto-Fenton (luz solar)	Fenol	Feed-forward back Propagation	-	Nogueira et al 2008
UV/H ₂ O ₂	Acid Orange 7	Feed-forward back Propagation	Algoritmo de gradiente conjugado escalado	Aleboyeh et al., 2008
UV/H ₂ O ₂	Reactive Red 120	Counter-propagation learning strategy	algoritmo de Kohonen	Slokar et al., 1999
UV/H ₂ O ₂	Éter metil-terc-butílico (MTBE)	Feed-forward back Propagation	Algoritmo de gradiente conjugado	Salari et al., 2005
UV/H ₂ O ₂	Acid Brown 75, Acid Orange 52 e 10, Direct Red 28	Feed-forward back Propagation	Levenberg–Marquardt	Guimarães, Silva 2008

Por exemplo, Aleboyeh et al. (2008) desenvolveram uma rede neural artificial para prever o desempenho de uma remoção com UV/H₂O₂ do *Acid Orange 7* da solução aquosa. A rede foi treinada utilizando totalmente 228 conjuntos de dados divididos em subconjuntos: treinamento, validação e teste, cada um deles contendo 114, 57 e 57 conjuntos de dados, respectivamente. A rede utilizada foi a *feedforward* e o algoritmo *backpropagation*, com três camadas (4:8:1) foi otimizado para prever a eficiência de descoloração com UV/H₂O₂ do processo. A comparação entre os valores experimentais previu variáveis de saída usando o modelo adotado, mostrando que a rede neural prevê a variável de saída com um alto coeficiente de correlação ($R^2 = 0,996$). Os resultados da modelagem confirmam que a modelagem da rede neural poderia efetivamente reproduzir dados experimentais e prever o comportamento do processo.

Salari et al. (2005) têm usado a técnica de RNA para a modelagem da remoção do MTBE (éter metil terc-butílico) pelo processo UV/H₂O₂. Neste trabalho foram utilizados um total de 64 conjuntos de dados para treinamento, validação e teste do modelo. A configuração da rede neural de retropropagação resultou o menor EMQ (erro médio quadrático) em três camadas, RNA com função de transferência tangente sigmóide (tansig) na camada escondida com oito neurônios, função de transferência linear (purelin) na camada de saída treinado com o algoritmo de gradiente conjugado escalado. RNA previu que os resultados são muito próximos dos experimentais, com o coeficiente de correlação de 0,998. O modelo de RNA pode então descrever o comportamento do sistema de reação complexa com a gama de condições experimentais adotadas.

Modelagem de UV/H₂O₂ para a remoção de *Reactive Red 120* também tem sido estudado por Slokar et al. (1999). As quatro camadas (7:8:8:4) da rede neural foram desenvolvidos durante 200 *epochs* (número de iterações para o treinamento da rede), com base na retropropagação da estratégia de aprendizagem e um algoritmo de Kohonen. Esta rede otimizada pode efetivamente prever as variáveis de saída incluindo absorvância, demanda química de oxigênio, carbono orgânico total e carbono inorgânico total da solução corante.

Guimarães e Silva (2007) estabeleceram um modelo híbrido neural para descoloração de corantes por UV/H₂O₂ que envolvem o estudo das variáveis de processo e parâmetros estruturais. Grau de descoloração dos corantes estudados, incluindo *Red direct 28*, *Brown Ácid 75*, *Orange Ácid 10 e 52* foram escolhidos como a variável de saída. A rede *feedforward* foi treinada pelo algoritmo de Levenberg-Marquardt durante 34 *epochs* e com uso de três camadas (7:18:1), a rede neural foi otimizado para a modelagem do processo UV/H₂O₂. O modelo neural forneceu estimativas ótimas para a descoloração com base na medição de absorção como uma variável de saída, com coeficientes de correlação acima de 0,96 para o treinamento, validação e conjuntos de teste, indicando a capacidade de generalização ótima do modelo.

Elmolla et al. (2010) usaram a modelagem de redes neurais para prever o desempenho do processo Fenton para remoção de antibióticos (amoxicilina, ampicilina e cloxacilina). A configuração da rede neural de retropropagação, o menor EMQ foi de três camadas RNA com função de transferência tangente sigmóide (tansig) na camada oculta com 14 neurônios, função de transferência linear (purelin) na camada de saída e Levenberg-Marquardt como algoritmo de treinamento de propagação (ALM). RNA previu que os resultados foram muito

próximos aos resultados experimentais, com coeficiente de correlação (R^2) de 0,997 e 0,000376 EMQ.

Yu et al. (2010) também desenvolveram com o processo Fenton uma estratégia de controle de processo usando modelos RNA e potencial de redução oxigênio (PRO) de monitoramento para o tratamento de águas residuárias de efluentes têxteis sintéticos contendo dois corantes comuns nomeadamente *Reactive Blue 49 (RB49)* e *Reactive Blue Brilliant (RBB)*. Resultados experimentais indicam que os modelos de RNA podem prever com precisão a cor e a demanda química de oxigênio (DQO), e a eficiência da remoção de efluentes têxteis sintéticas foi indicado com o coeficientes de correlação de 0,91-0,99 (KHATAEE, KASIRI 2010).

Durán et al. (2009) desenvolveram uma RNA em três camadas (4:4:2), *feedforward* foi a rede trabalhada para prever a taxa de degradação constante de cianetos sob UV/Fe (II) /H₂O₂ no processo em um ciclo combinado da central de gaseificação integrada de efluentes (CGIE). Em um trabalho semelhante, eles têm usado uma rede de duas camadas para avaliar a eficiência do processo foto-Fenton. A rede foi treinada pelo algoritmo não-linear Marquardt, para simular os parâmetros de saída: constantes de velocidade de descoloração e de mineralização. Simulação das equações de RNA provou que a concentração inicial de peróxido de hidrogênio em soluções aquosas de corante é o principal parâmetro que afetam a cinética de descoloração.

Gob et al. (1999) estudaram foto-Fenton na remoção de 2,4-dimetil anilina (2,4-xilidina) de água contaminada. A três camadas (3:8:1) *feedforward* da rede de retropropagação que foi desenvolvida e treinada usando 50 mil conjuntos de dados. Comparação feita entre previsto e valores de saída experimental ($R^2 = 0,995$) mostram que RNA é uma técnica bem sucedida para prever a concentração de 2,4-xilidina na solução tratada.

Tratamento de águas residuais salinas contaminadas com hidrocarbonetos pelo processo foto-Fenton tem sido objeto de um outro modelo RNA. Neste trabalho, Moraes et al.(2004) têm estudado o conteúdo COT das águas residuais tratadas usando uma RNA de três camada (5:2:1) rede *feedforward* retropropagação. Totalmente mil conjuntos de dados têm sido usados para o treinamento da rede. Houve uma boa concordância entre experimental e valores previstos de saída com altos coeficientes de correlação de 0,950 e 0,965 para a aprendizagem e conjuntos de teste, respectivamente.

Monteagudo et al. (2010) também desenvolveram uma rede neural para modelagem de ferrioxalato assistida pela degradação foto-Fenton, de soluções aquosas *Orange II*. As três camadas (7:2:2) *feedforward* da rede de retropropagação foi treinado usando o algoritmo Marquardt não-linear na montagem que pode prever a taxa de descoloração da constante cinética escolhido como a variável de saída. Eles relataram que os resultados experimentais e acessórios RNA do processo estão de acordo com um erro médio inferior a 16% para descoloração do corante.

Calza et al. (2008) desenvolveram uma rede neural para prever o desempenho de um processo foto-Fenton para remoção de imipramina da água contaminada. As três camadas da rede (3:3:1) foi treinada com algoritmo descendente do gradiente conjugado durante 95 *epochs*. A regressão linear entre a previsão da rede e os dados correspondentes experimental provam que a modelagem da foto-Fenton de remoção de imipramina usando a rede neural artificial é um método satisfatório.

A modelagem foto-Fenton para remoção de *Reactive 4 Blue* é um outro exemplo da aplicação da técnica de rede neural. Duran et al. (2008) desenvolveram uma RNA em três camadas (4:2:1) *feedforward* de redes neurais usando o algoritmo de retropropagação. Total de 19 conjuntos de dados e algoritmo não-linear Marquardt para a montagem foram utilizado para treinamento da rede que está habilitado com sucesso para prever a variável de saída, ou seja, descoloração cinética constante.

Giroto et al. (2006) também desenvolveram uma rede neural para prever redução de álcool polivinílico em solução aquosa por processo foto-Fenton. As três camadas (4:8:1) *feedforward* da rede de retropropagação foi treinado usando 432 conjuntos de dados e com 10.000 *epochs* para prever a concentração de álcool de polivinil no final do processo de foto-Fenton. Alto coeficiente de correlação ($R^2 = 0,996$) entre os valores experimentais e preditos da variável de saída mostra o sucesso da modelagem (KHATAEE, KASIRI 2010).

Nogueira et al. (2008) também desenvolveram uma rede neural para modelar o desempenho de um processo de energia solar dirigido por foto-Fenton utilizado para remoção de fenol de efluentes. Neste trabalho, o teor de carbono orgânico dissolvido (COD) da solução tratada foi escolhido como a variável de saída e a RNA utilizada foi a de três camadas (5:6:1) rede de *feedforward* retropropagação foi treinado durante a 10.000 *epochs*.

4 METODOLOGIA

As etapas do trabalho foram iniciadas pela coleta e caracterização das amostras, pois, a partir da caracterização foram verificados os cálculos, o planejamento experimental, qual reator deveria ser utilizado e, quais metodologias poderiam ser trabalhadas para que os resultados ocorressem satisfatoriamente. Pode-se melhor visualizar estas etapas através do fluxograma abaixo (Figura 12).

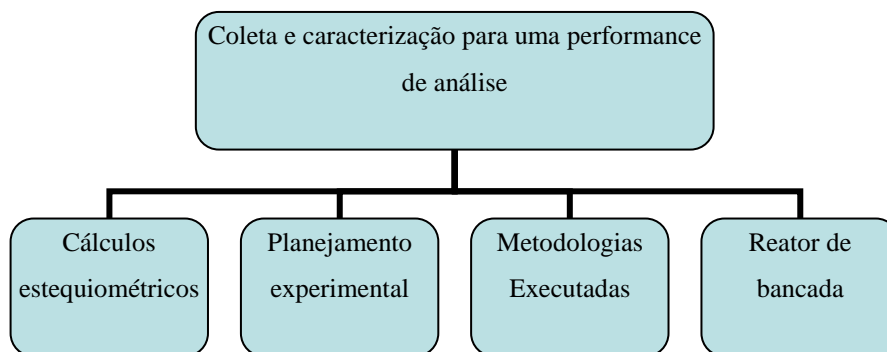


FIGURA 12- Etapas das atividades desenvolvidas

4.1 Coleta e Caracterização Física e Química do Efluente de Refinaria de Petróleo

Neste trabalho foram utilizados efluentes de uma unidade de refino de petróleo, em todas as suas etapas (Figura 13), considerando que o objetivo é avaliar a eficiência do tratamento.

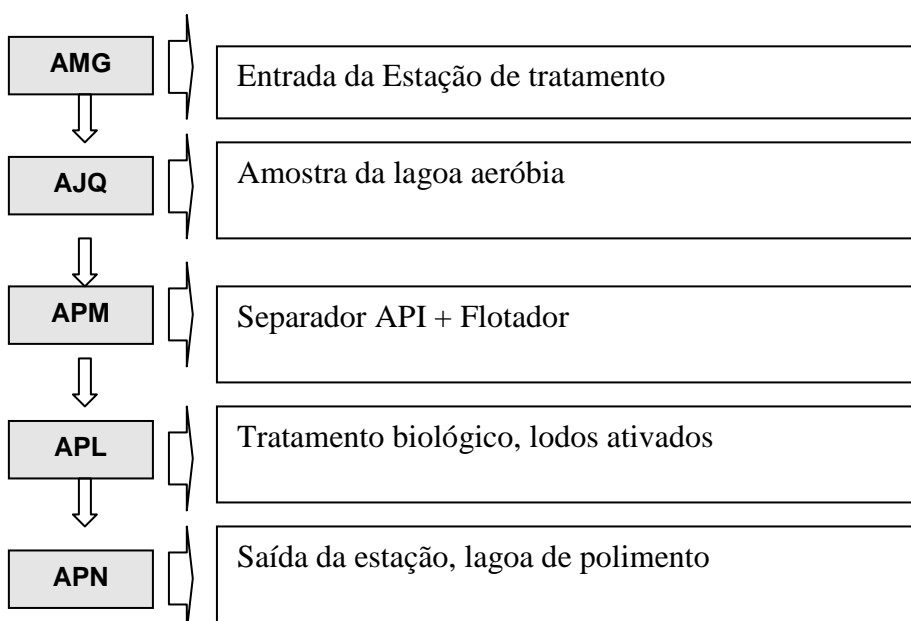


Figura 13- Fluxograma da ETE com os pontos de amostragem

Os efluentes desta refinaria de petróleo foram coletados em cinco pontos de uma estação de tratamento (Figura 14): AMG (entrada da estação), AJQ (amostra da lagoa aeróbia), APM (água da saída do separador API, no flotador por ar dissolvido e antes do reator biológico), APN (água da saída do efluente final para descarte no rio), APL (lodo líquido do reator biológico). Estes efluentes foram caracterizados de acordo com a metodologia da *American Public Health Association* (APHA), avaliando-se as características físicas e químicas tais como: pH, DQO, DBO, NTK, OG, Cloretos, ST, SV, SF e os Metais (Cd, Cr, Fe, Cu, Ni, Zn, Pb, Mn), os HPA a metodologia utilizada foi a USEPA 8270D.

As análises de metais foram realizadas por Espectrometria de Absorção Atômica, Modelo AA240FS, Marca Varian; seguindo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Tabela 12).

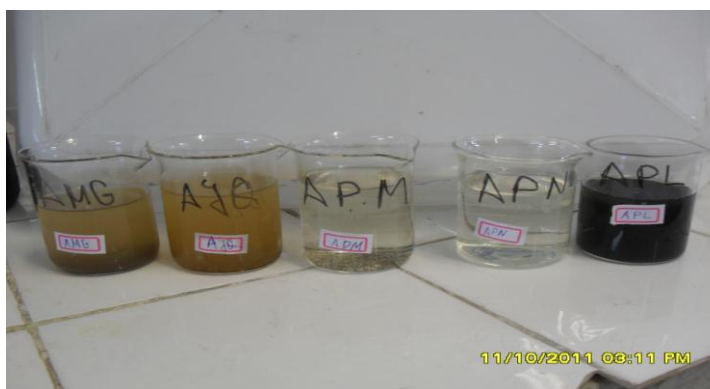


FIGURA 14 – Amostras coletadas da Estação de Tratamento

TABELA 12 – Metodologias aplicadas na Caracterização do Efluente

Parâmetros	Referência
Potencial hidrogenionico (pH)	APHA 4500 B: Potenciometria
DBO 5 dias (mg de O ₂ /L)	APHA 5210 B: Incubação 5d- Det. OD
DQO(mg de O ₂ /L)	APHA 5220 C: Refluxo fechado/ Titulometria (K ₂ Cr ₂ O ₇)
Fósforo Total (mg/L)	APHA 4500 – A, B e C: Digestão / Colorimetria (vanadato e molibdato de amônio)
N Total Kjeldahl (mg/L)	APHA 4500-Norg B: Titulometria
Sólidos totais (mg/L)	APHA 2540B; Gravimetria
Sólidos totais fixos (mg/L)	APHA 2540E: Gravimetria
Sólidos totais voláteis (mg/L)	APHA 2540E: Gravimetria
Cloretos (mg/L)	APHA 4500-Cl- B
Óleos e graxas (mg/L)	APHA 5520 B: Gravimetria

Ferro (mg de Fe/L)	APHA 3500-Fe B
Cobre (mg/L)	APHA 3500-Cu B
Cromo (mg/L)	APHA 3500-Cr B
Manganês (mg/L)	APHA 3500-Mn B
Níquel (mg/L)	APHA 3500-Ni B
Zinco (mg/L)	APHA 3500-Zn B
Cádmio (mg/L)	APHA 3500-Cd B
Chumbo (mg/L)	APHA 3500-Pb B
HPA	USEPA 8270D

4.2 Análise de HPA por Cromatografia Gasosa com detector por espectrometria de massa (CG-EM)

Neste método a primeira fase foi a extração dos compostos com um solvente orgânico, o diclorometano, e depois analisado por cromatografia. A maioria dos métodos baseados em cromatografia gasosa consiste em separar o petróleo em frações alifáticas e aromáticas. A fração de aromáticos e a fração alifática são analisadas por meio de um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (GC-EM). A fração aromática contém, geralmente, os compostos mais tóxicos e mais persistentes do que a fração alifática.

As amostras dos efluentes foram homogeneizadas por leve agitação e foram tomados 100 mL em triplicata, os quais foram filtrados em papel quantitativo faixa branca considerando que eram bastante heterogêneos, ou seja, tratava-se de uma amostra líquida com sólidos suspensos. O efluente foi então submetido a dois tipos de extração, ELL (extração líquido-líquido) e ELS (extração líquido-sólido). O resíduo contido no papel de filtro foi submetido a ELS, em Soxhlet utilizando um balão de fundo chato de 250 mL, numa temperatura de 60°C e empregando hexano-acetona (Merck) na proporção de 1:1, para em seguida ser filtrado na coluna clean up.

Preparação da coluna de *clean up*: A coluna foi acondicionada na parte inferior com lã de vidro, em seguida, preenchida com sulfato de sódio anidro calcinado aproximadamente 2cm de espessura, 5g de sílica gel lavada anteriormente com diclorometano (Merck), 3g de sílica básica e mais 2cm de sulfato de sódio anidro calcinado, adicionado na parte superior da coluna. Esta coluna foi lavada com 50 mL da mistura diclorometano e hexano, 4mL e 46mL respectivamente.

Adição do Extrato: Os extratos obtidos na extração de Soxhlet foram passados através da coluna de *clean up* (Figura 15) para remover as substâncias co-extrativistas que possam causar interferência instrumental durante a análise no CG-EM. Depois a coluna foi lavada com 60 ml da mistura diclorometano e hexano, 6mL e 54mL respectivamente. Nesta etapa são eliminados contaminantes como o enxofre, lipídios e substâncias de alta massa molecular que podem interferir na determinação dos HPA (HELALEH, 2005).



FIGURA 15 – Coluna clean up

O líquido resultante da filtração foi submetido a ELL utilizando como solvente o diclorometano, seguindo-se em ambos os casos a metodologia para HPA, da USEPA 3540.

Os extratos coletados em ambos os casos foram concentrados a 2 ml no rotaevaporador (Figura 16) e lavado com diclorometano para depois ser injetado no CG-EM.



FIGURA 16 - Rotaevaporador

Para quantificação de HPA, a metodologia USEPA 8270-D foi usada empregando um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massa (Figura 17), modelo SHIMADZU GC-EM e QP2010 Plus, cujos parâmetros utilizados são descritos na Tabela13.

TABELA 13 - Parâmetros cromatográficos para analisar os HPA

Parâmetros	Valores
Temperatura do Injetor (°C)	250
Temperatura da Interface (°C)	300
Vazão do Gás Hélio (mL.min ⁻¹)	1,20
Modo de Injeção	Splitless
Volume de Injeção (µL)	1
Programação da Temperatura (°C)	45 °C (1 min.), 45 °C. min. ⁻¹ até 130°C; 10°C min. ⁻¹ até 180°C; 6 °C. min. ⁻¹ até 240°C; 10° C min. ⁻¹ até 310°C (5min.)

**FIGURA 17** – Cromatógrafo a gás acoplado a espectrometria de massa

4.3 Análise do Carbono Orgânico Total

Para análise de correlação de Redes Neurais Artificiais com os resultados dos HPA foi empregada a análise de COT, utilizando um equipamento de alta sensibilidade TOC/VCPN, da SHIMADZU. Trabalhou-se com ar sintético, em que a pressão deve estar entre 300 e 500 kPa e o fluxo deve ser de 150 mL/min. Para realizar as análises as amostras são colocadas em *vials* que devem conter entre 20 e 24 ml de cada amostra (Figura 18).



FIGURA 18 – Analisador de Carbono Orgânico Total

4.4 Utilização de Sistema POA para degradação de HPA: Fotólise, Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e FotoFenton ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) em Reator de Bancada

Foram realizados experimentos envolvendo POA em sistema homogêneo empregando: Fotólise e os Sistemas Fenton e FotoFenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ respectivamente. Os experimentos fotoquímicos foram realizados em reatores fotocatalíticos de bancada em bequer de 250 mL serrado com altura de 6,5cm, área de 42,5 cm², adicionando-se 50 mL de efluente e empregando luz com radiação UV-A 315nm – 400nm, luz negra, apresentados na Figura 19. O reator utiliza três lâmpadas colocadas em paralelo, com potência de 20W cada uma, e a escolha da lâmpada depende do comprimento de onda de absorção da amostra real trabalhada, a qual encontra-se dentro da faixa da radiação UV-A.

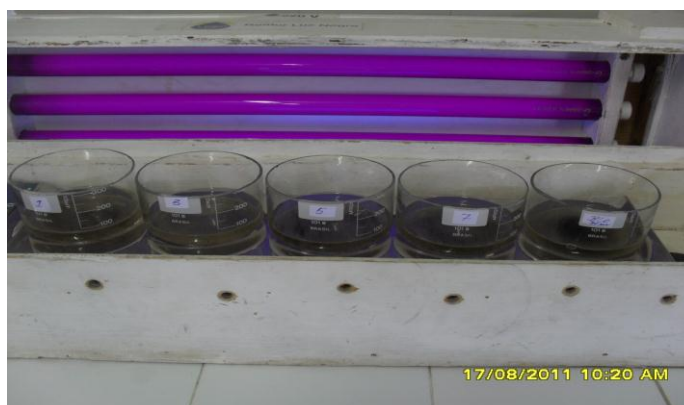


FIGURA 19 - Reator fotocatalítico aberto com as amostras sendo irradiadas

Para as determinações analíticas de HPA e COT foi utilizada uma solução inibidora 0,1 molar da mistura de hidróxido de sódio, iodeto de potássio e nitrito de sódio, a qual faz com a reação de oxidação seja estacionada. Todos os reagentes foram utilizados na concentração 0,1 molar (MOTA, 2010). O ferro utilizado neste tratamento foi endógeno, ou seja ferro contido na própria amostra. A primeira variável analisada foi a concentração de peróxido de hidrogênio (30% m/m, Merck, Brasil), a qual foi calculada com base nos valores da DQO. O cálculo da adição de H_2O_2 utilizado neste trabalho encontra-se descrito por SOUZA (2005) e SCAL (2010). Tendo em vista a necessidade de um grande número de dados para obtenção da rede neural, foram realizados experimentos com três diferentes concentrações desta substância: 60, 95 e 130 mmol. A segunda variável analisada durante a degradação foi o tempo, o qual também foi avaliado em três diferentes valores (30, 75 e 120 min), a escolha dos mesmos foi baseada no trabalho de NETO et al. (2001). A eficiência do processo foi avaliada em função da degradação dos HPA, da avaliação de COT através da Modelagem Neural e toxicidade utilizando microcrustáceo *Artemia salina*.

4.5. Método de Avaliação da Toxicidade dos efluentes

Os testes de toxicidade possibilitaram avaliar o impacto ambiental de poluentes lançados nos efluentes, os quais atuam sobre os organismos aquáticos dos corpos receptores. Neste trabalho foi utilizada a *Artemia salina*, seguindo a metodologia indicada por Matthews, 1995, descrita a seguir:

a) Limpeza do material:

Lavar o material com uma solução de hipoclorito de sódio ou água sanitária;

Lavar com água e detergente;

Enxaguar 2 vez com uma solução de HCl 5 %;

Enxaguar 2 vezes com solução de álcool ou acetona;

Enxaguar 2 vezes com água deionizada.

O material deve ser colocado para secar de cabeça para baixo e então coberto com papel alumínio;

Os recipientes de teste devem ser enxaguados com meio salino imediatamente antes do teste.

b) Preparação do meio de eclosão de *Artemia salina*

NaCl 23g

MgCl₂·6H₂O 11g

Na_2SO_4 4g

$\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1,3g

KCl 7g

Após a pesagem dos reagentes, estes foram misturados diluindo-os em água destilada para completar o volume para 1L de solução ajustando-se o pH entre 8 e 9 com solução de Na_2CO_3 .

c) Solução tóxica

A solução foi utilizada com concentração de 100% simulando o meio ambiente.

Esta solução deve ser armazenada sob refrigeração, ao abrigo da luz e de preferência em sua maior concentração.

d) Eclosão dos ovos

Colocar em 1 L do meio salino 5 g de *Artemia salina* (deve resultar em cerca de 30 cm^3 de náuplios – fase adulta)

Deixar o material em repouso, sob temperatura ambiente, coberto com filme de PVC, sendo oxigenado com uma bomba de aquário;

Dentro de cerca de 36 horas os ovos eclodirão e os náuplios (fase adulta) estarão maduros para serem usados.

e) Separação dos náuplios

Com a bomba de aquário, aerar o recipiente onde foram eclodidos os ovos por 10-15 minutos;

Depois de 15 minutos o material sedimentará, com a lâmpada acesa, “guiar” os náuplios (fase adulta) para uma região do recipiente onde possam ser retirados com o auxílio de puçá de aquário, ou sifonados com a mangueira;

Colocar os náuplios (fase adulta) num recipiente contendo meio salino.

f) Teste de Toxicidade (Figura 20)

Distribuir o meio salino nos recipientes da seguinte forma:

Nos recipientes de controle negativo deve ser utilizado apenas meio salino;

Nos outros, deve ser colocada a solução tóxica fracionada;

Obs.: Todos os recipientes devem ser preparados em triplicata.

Transferir 10 náuplios (fase adulta) para cada recipiente de teste com auxílio de uma pipeta de Pasteur;

Fechar os recipientes de teste com o filme de PVC;

Obs.1: Todos os copos devem ser preparados em triplicata.

Obs.2: Para compensar efeitos de posição, arrumar os recipientes de teste ao acaso, área de teste. Distribuir os organismos randomicamente nos recipientes.

Deixar o material incubado por 24 horas, no escuro e à temperatura ambiente.

Passadas as 24 horas, fazer a observação do microorganismo com o auxílio da lupa;

Fazer a contagem dos organismos mortos, ou seja, aqueles que não apresentarem movimento em 20 segundos.

g) Descarte dos náuplios

Remover os náuplios com uma rede e enxaguá-los com água da rede;

Transferir os náuplios para um recipiente contendo apenas água deionizada;

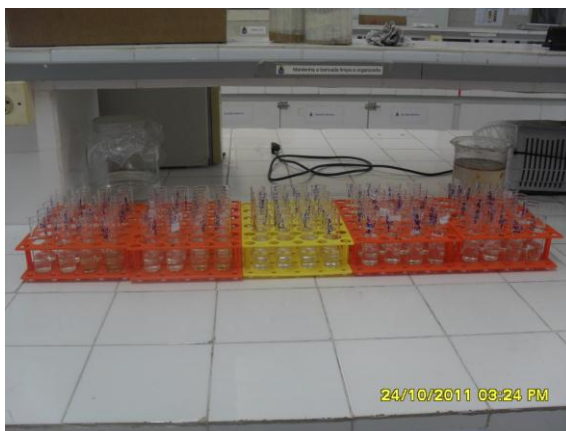


FIGURA 20 – Teste de Toxicidade

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo e processamento das informações da caracterização das amostras possibilitou uma melhor interpretação das ações tomadas quando da realização do procedimento experimental, pois, os resultados da DQO e dos metais, mais particularmente o ferro, foram essenciais para a direção do melhor tratamento POA a ser trabalhado. A Tabela 14 apresenta os valores dos parâmetros físicos e químicos das amostras de entrada, lodo e saída da refinaria, e os padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011.

TABELA 14- Caracterização físico-química das amostras

Parâmetros	Amostras					CONAMA
	AGM	AJQ	APM	APN	APL	nº 430/2011
pH	7,17	6,93	6,68	8,35	7,19	5 a 9
DBO 5 dias (mg de O ₂ /L)	149,6	92,9	6,5	2,5	335,8	120 mg/L
DQO (mg de O ₂ /L)	373,6	298,5	193,5	50,3	10848,4	-
Fósforo Total (mg/L)	20,2	6,8	1,44	<0,01	5,94	-
N Total Kjeldahl (mg/L)	42,1	22,6	7,0	ND	88,1	20,0 mg/L N
Sólidos totais (mg/L)	1107,2	996,0	575,5	1168,3	4543,0	-
Sólidos totais fixos (mg/L)	819,8	782,0	499,7	1133,5	2017,0	-
Sólidos totais voláteis (mg/L)	287,5	214,0	75,8	34,8	2526,0	-
Cloretos (mg/L)	3,9	3,4	2,8	2,3	5,5	-
Óleos e graxas (mg/L)	47,0	27,9	59,6	<10	191,7	50 mg/L
Ferro (mg de Fe/L)	12	8,2	3,94	2,61	25	15,0 mg/L Fe
Cobre (mg/L)	0,05	0,01	0,01	0,01	0,51	1,0 mg/L Cu
Cromo (mg/L)	ND	ND	ND	ND	0,42	1,0 mg/L Cr
Manganês (mg/L)	0,50	0,20	0,14	0,07	2,76	1,0 mg/L Mn
Níquel (mg/L)	0,09	0,08	0,01	0,02	0,5	2,0 mg/L Ni
Zinco (mg/L)	0,38	0,23	0,37	0,12	16,5	5,0 mg/L Zn
Cádmio (mg/L)	0,06	0,05	ND	ND	0,03	0,2 mg/L Cd
Chumbo (mg/L)	0,59	0,33	0,01	0,06	1,56	0,5 mg/L Pb

ND= não detectável

Pode-se observar que mesmo na entrada da estação de tratamento de efluentes, a DBO, parâmetro controlado pelo CONAMA 430/2011, encontra-se acima do valor permitido, mas ainda assim este valor encontrado não ultrapassa mais que 25%. A maior preocupação dos pesquisadores tem sido a determinação de DQO, que envolve tanto contaminantes biodegradáveis como os não biodegradáveis. Assim sendo Yavuz e Koparal (2006) encontram valores de DQO em torno de $590 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Aruldos e Viraraghavan (1998) encontraram valores que vão até $1.591 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Neste trabalho o maior teor de DQO encontrado foi $373,6 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ chegando a $50,3 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ no descarte dos efluentes, com tratamento biológico. Neste trabalho, o reator aeróbio, que trata o efluente consegue baixar o teor de DQO mas gera uma grande quantidade de lodo contaminado. Esta matéria deverá ser descartada em aterros sanitários ou coprocessadas em fornos de fabricação de cimento o que torna o tratamento caro e com algumas restrições ambientais, como emissão atmosférica (coprocessamento) e preocupação com o tratamento de chorume gerado nos aterros sanitários.

Foram observados e acompanhados a degradação dos HPA e a toxicidade, verificando que só o tratamento biológico não trata completamente tal poluente, uma vez que segundo CONAMA 430/2011, as amostras AGM, e APL encontram-se com a DBO acima da legislação, considerando ainda que a amostra APL está quase três vezes maior, enquanto que a AGM está aproximadamente 20% maior do que o limite da legislação. Quanto ao teor de nitrogênio as amostras AGM e APL encontram-se superiores ao limite permitido pela legislação, estando 2 e 4 vezes maiores respectivamente. Quanto ao teor de óleos e graxas apenas duas amostras estão superiores ao limite permitido para descarte, a APM está aproximadamente 10% maior enquanto a amostra APL está quase quatro vezes maior que o limite permitido.

As amostras tratadas dos efluentes de entrada e saída não apresentaram teor de metal que seja superior ao limite do CONAMA 430/2011. Apenas a amostra do lodo APL apresentou teores elevado de chumbo, zinco, ferro e manganês devendo ser enviado para aterro ou coprocessamento.

5.1 Tratamento com POA

Utilizou-se os Processos Oxidativos para tratamento das amostras, as quais foram tratadas de início por fotólise (12 horas de análise), observando-se que a degradação não chegou a 30%. Foram realizados estudos experimentais empregando sistema Fenton e o foto-Fenton, e foi observado uma degradação de 60% e acima de 90% respectivamente, verificando que os melhores resultados foram apresentados no processo foto-Fenton.

Comparando estes resultados obtidos em relação aos processos biológicos pode-se considerar que estes últimos além de dependerem da natureza do contaminante, que muitas vezes é tóxico ao próprio microorganismo responsável pela degradação, dependem de condições específicas do meio, tais como pH, temperatura, umidade, nutrientes entre outras que nem sempre são fáceis de serem alcançadas. Já os mecanismos de degradação de HPA em ambientes aquáticos são mais eficientes em processos químicos como POA, pois, estes podem ocasionar alterações estruturais que modificam a reatividade, distribuição e tempo de residência destes tóxicos nos compartimentos ambientais. Abaixo as amostras após tratamento POA (Figura 21) .

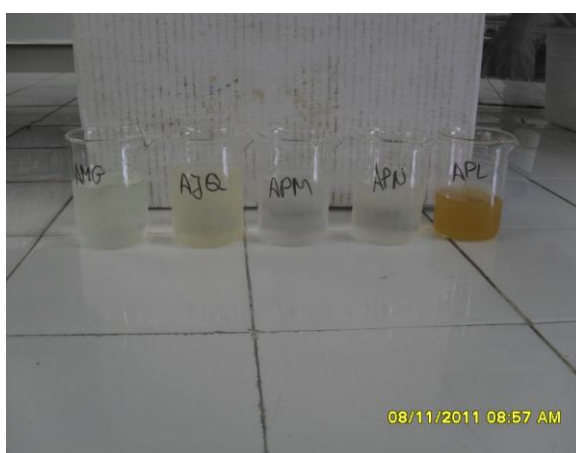


FIGURA 21 – Os cinco pontos após tratamento foto-Fenton

As cinco amostras analisadas foram submetidas aos tratamentos Fenton e foto-Fenton e, das análises no CG-EM antes do tratamento foram detectados 10 HPA, o naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo (k)fluoranteno, benzo(a)pireno. Após tratamento foram detectados 7 HPA nas amostras: o naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, fluoranteno, pireno, todos, com uma concentração inferior, os outros três, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a) pireno, ficaram abaixo do limite de detecção do CG-EM, pelo processo foto-Fenton. As Tabelas 15 e 16 apresentam a média das concentrações dos HPA em $\mu\text{g.L}^{-1}$ das cinco amostras analisadas no CG-EM antes e após o tratamento Fenton e foto-Fenton, respectivamente.

TABELA 15 - Média das concentrações dos HPA em $\mu\text{g.L}^{-1}$ das cinco amostras analisadas no CG-EM, antes e após o tratamento Fenton

Parâmetros HPA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Amostras Brutas (médias das concentrações)					Amostras Tratadas (médias das concentrações)				
	AGM	AJQ	APM	APN	APL	AGMF	AJQF	APMF	APNF	APLF
Naftaleno	371,47	835,27	1,092	2,041	161,20	222,6	409,46	1,000	1,081	78,95
Acenaftileno	1,830	2,576	6,230	1,519	116,96	0,940	1,917	2,064	0,786	58,96
Acenafteno	8,151	7,973	11,633	22,047	1,925	3,949	3,141	5,330	11,80	0,89
Fluoreno	29,498	6,127	39,113	67,325	6,387	9,595	2,955	18,43	33,09	2,38
Fenantreno	24,86	13,64	38,36	57,70	13,34	9,325	5,655	16,50	31,91	5,74
Fluoranteno	1,118	1,524	4,166	2,215	13,96	0,517	0,632	1,680	0,969	5,89
Pireno	4,321	5,707	39,619	18,552	3,798	1,476	1,876	14,53	9,02	1,52
Benzo(b)fluoranteno	0,164	0,102	9,411	0,289	4,816	0,090	0,083	3,90	0,08	2,18
Benzo(k)fluoranteno	0,115	0,192	3,026	0,738	2,384	0,048	0,024	1,32	0,03	1,14
Benzo(a)pireno	1,763	6,520	24,541	0,547	66,10	0,700	2,478	11,6	0,04	20,0

TABELA 16 - Média das concentrações dos HPA em $\mu\text{g.L}^{-1}$ das cinco amostras analisadas no CG-EM, antes e após o tratamento foto-Fenton

Parâmetros HPA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Amostras Brutas (médias das concentrações)					Amostras Tratadas (médias das concentrações)				
	AGM	AJQ	APM	APN	APL	AGMF	AJQF	APMF	APNF	APLF
Naftaleno	371,47	835,27	1,092	2,041	161,20	5,059	1,211	0,569	0,321	0,474
Acenaftileno	1,830	2,576	6,230	1,519	116,96	0,0	0,189	0,184	0,173	0,177
Acenafteno	8,151	7,973	11,633	22,047	1,925	0,190	1,057	0,175	1,000	0,0
Fluoreno	29,498	6,127	39,113	67,325	6,387	0,0	0,471	0,124	0,140	0,0
Fenantreno	24,86	13,64	38,36	57,70	13,34	0,694	0,249	0,303	0,778	0,190
Fluoranteno	1,118	1,524	4,166	2,215	13,96	0,297	0,337	0,376	0,675	0,232
Pireno	4,321	5,707	39,619	18,552	3,798	0,723	0,426	0,385	0,369	0,310
Benzo(b)fluoranteno	0,164	0,102	9,411	0,289	4,816	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Benzo(k)fluoranteno	0,115	0,192	3,026	0,738	2,384	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Benzo(a)pireno	1,763	6,520	24,541	0,547	66,10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Os cinco primeiros HPA das Tabelas 15 e 16 comprovam ser petrogênicos, ou seja, são de origem de uma refinaria de petróleo, pois, as amostras não foram coletadas pelo autor do trabalho. Os cinco últimos HPA das Tabelas 15 e 16 são considerados pirolíticos, ou seja, originados de combustão completa da matéria orgânica em altas temperaturas (PAVEI, 2007).

Os cinco primeiros HPA das Tabelas 15 e 16 possuem baixa massa molar, os cinco últimos HPA das Tabelas 15 e 16, alta massa molar; o benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e o benzo(a)pireno possuem a mesma massa molar, a diferença entre eles está na estrutura molecular. A volatilidade destes compostos diminui com o aumento da massa molar, que também está relacionado com o número de anéis aromáticos, pois, o que apresentam quantidade de anéis superiores a 5 tendem a ser adsorvidos em materiais particulados, como o benzo(a)pireno, que é altamente carcinogênico e indicador dessas substâncias no meio ambiente (PAVEI, 2007).

A solubilidade e a concentração dos HPA em águas são baixas e diminui com o aumento da massa molar; por exemplo, o naftaleno é o HPA de menor massa molar, porém, é o que apresenta maior solubilidade. A recalcitrância destes compostos está relacionada também com a massa molar, pois, HPA de baixa massa molar são tóxicos e não carcinogênicos, os de alta massa molar são considerados tóxicos e carcinogênicos (PAVEI, 2007).

A RESOLUÇÃO CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Seção I Das Águas Doces Art. 4º. (Tabela 17)

TABELA 17 – Conama 357

Parâmetros	Conama 357
	Valor Máximo
Benzo(b)fluoranteno($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,05
Benzo (k) fluoranteno ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,05
Benzo (a) pireno ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,05

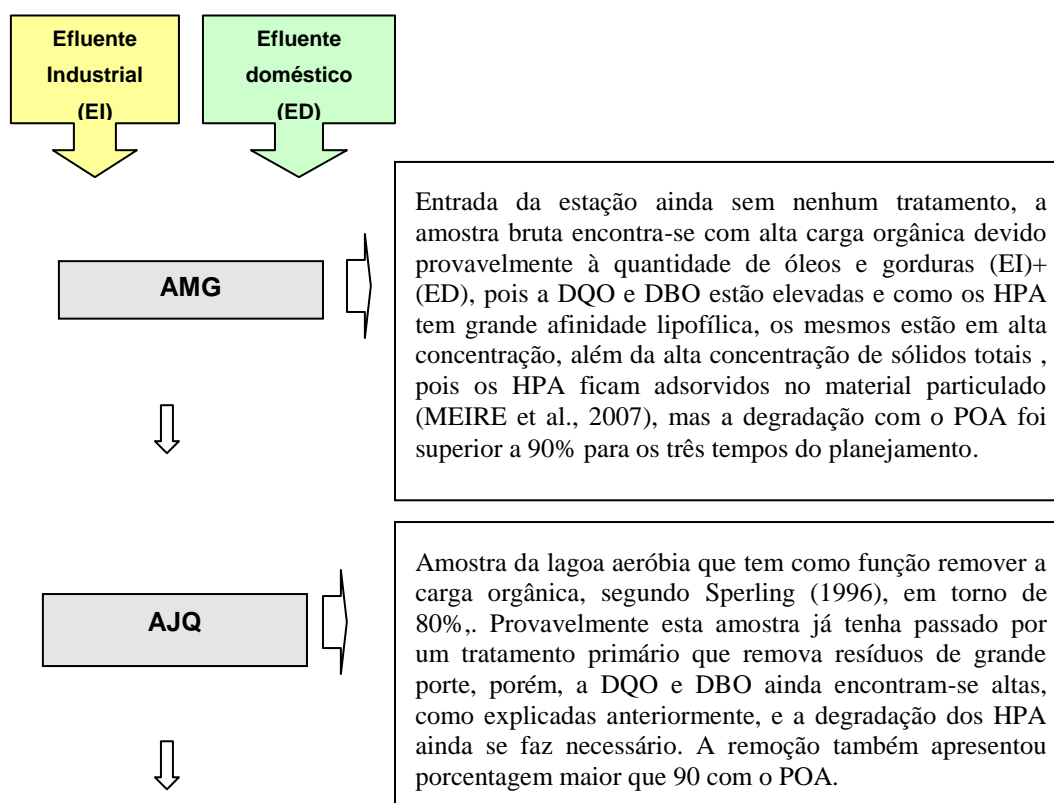
A amostra de descarte da estação de tratamento para o rio, identificada como APN, foi analisada e avaliada segundo o Conama 357/2005, encontrando-se os teores dos parâmetros: benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno dentro do estabelecido pelo órgão ambiental, de acordo com a Tabela 17. Estes três HPA são considerados causadores da carcinogenicidade, porém, o benzo(a)pireno, é considerado o mais tóxico (MIRANDA, 2008).

TABELA 18 - Média das concentrações do COT em mg.L^{-1} das cinco amostras analisadas após o tratamento foto-Fenton

Parâmetros	AMG	AJQ	APM	APN	APL
COT 1 (mg/L)	138,9	111,5	95,2	17,8	189,4
COT 2 (mg/L)	141,3	124,3	96,0	18,4	191,9

Amostras das diversas fases da estação foram submetidas a análise do COT em duplicata. Os resultados apresentados encontram-se na Tabela 18 e mostraram-se concordantes de acordo com os pontos coletados da estação de tratamento. Todas as amostras nas condições estudadas foram degradadas, mas não foram mineralizadas completamente. Desta forma fica claro a necessidade de um tratamento mais enérgico quer seja com aumento do peróxido ou com uso de sistemas oxidativos heterogêneos.

De acordo com as informações passadas pela Refinaria da estação de tratamento de efluente, analisamos cada ponto de coleta em relação à degradação dos HPA da seguinte forma, Figura 22:



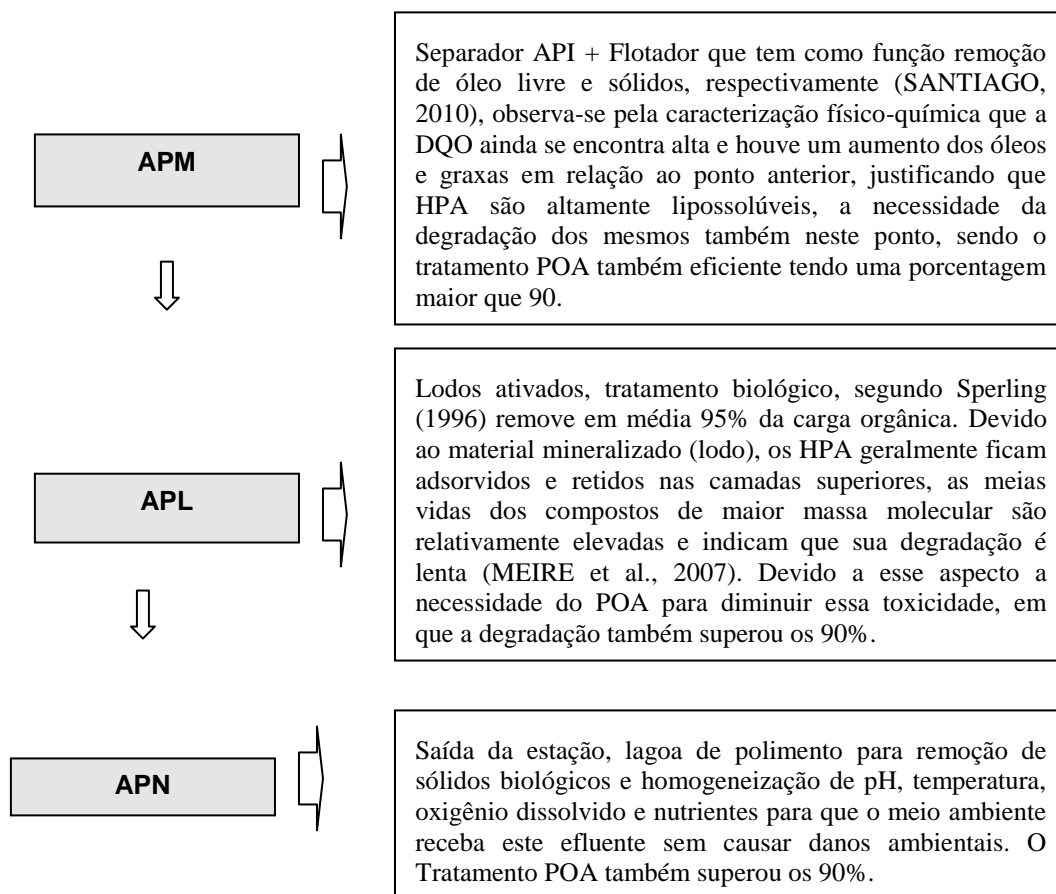


FIGURA 22 - Fluxograma da Estação de Tratamento de Efluentes

5.2 Toxicidade

Os HPA de baixa massa molecular, como o naftaleno e fenantreno, são considerados os componentes mais tóxicos para as comunidades aquáticas, ocasionando toxicidade aguda, devido à solubilidade dos mesmos. Os de alta massa molecular são considerados como grandes causadores de efeitos carcinogênicos e mutagênicos, sendo o benzo(a)pireno o mais poluente deles, devido a sua degradação natural ser demorada, num total de 8 anos (MIRANDA, 2008). A Figura 23 abaixo, apresentam os resultados de toxicidade após 24hs de análise. Os pontos trabalhados receberam as seguintes numerações: APN (1), APL (2), AMG (3), APM (4), AJQ(5).

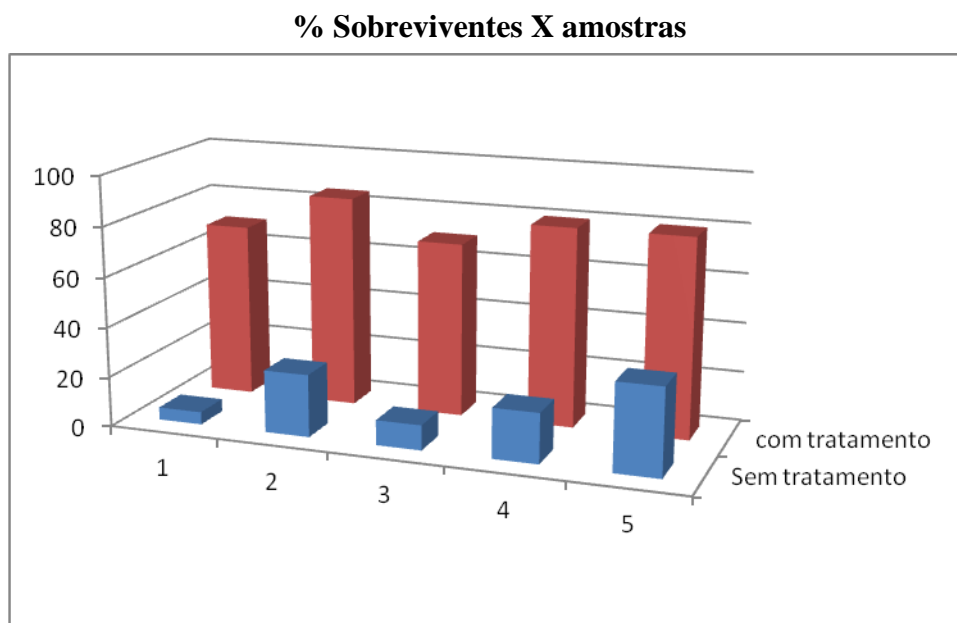


FIGURA 23 -Toxicidade após 24 horas

Os efluentes antes do tratamento apresentaram um alto grau de toxicidade, mostrando-se um ambiente inóspito para a sobrevivência dos organismos. Os resultados apresentaram uma DL maior que 50%, que é devido aos poluentes presentes nos efluentes, como também a presença de materiais em suspensão que impede a entrada de luz no meio desencadeando um desequilíbrio, pois sem luz os organismos fotossintetizantes como as algas não se reproduzem e nem produzem oxigênio necessário para a fauna marinha.

Mas, após o tratamento os microcrustáceos tiveram uma porcentagem muito boa de sobrevivência, mesmo passando 24 horas expostos ao meio, uma vez que não chegava a 40% antes do tratamento, quando o efluente foi tratado, a concentração de sobreviventes chegou aos 80%, comprovando a eficiência do tratamento. Os pontos que mais se destacaram foram o 2 e o 5, que apresentaram a maior porcentagem de sobreviventes.

Desta forma, demonstra-se que o tratamento POA conseguiu tratar os efluentes para que a biota conseguisse sobreviver, e tornando o ambiente menos tóxico.

5.3 Modelagem Redes Neurais Artificiais

Na modelagem do POA, especificamente o foto-Fenton, pois, foi este que a degradação superou os 90%, através das redes neurais foi realizada duas estratégias de modelagem, a primeira correlacionando as variáveis de entrada: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno e

peróxido; com a variável de saída, o carbono orgânico total. Na segunda modelagem foram utilizadas as mesmas variáveis de entrada e saída, acrescentando apenas à entrada o tempo, no qual a amostra foi retirada para análise de carbono orgânico total. Essa segunda estratégia de modelagem é interessante pois pode indicar uma possível otimização do processo em que o tempo no tratamento poderia ser interrompido fornecendo o valor de carbono orgânico total requerido para a legislação brasileira.

A rede utilizada foi a MLP constituída de três camadas: uma camada de entrada contendo 10 neurônios, uma camada intermediária contendo 3 neurônios e uma camada de saída com 1 neurônio. Para a primeira Rede Neural treinada utilizou-se 3 neurônios na camada intermediária com função de ativação *logsig* e na camada de saída também foi utilizada a função *logsig*. Os dados foram normalizados entre 0,1 e 0,9 e foram divididos em 60% para treinamento (utilizados na avaliação da eficiência do aprendizado), 20% para teste (não participantes da etapa de avaliação) e 20% para validação (participantes da avaliação de como anda o treinamento servindo para uma parada automática em caso de treinamento ineficiente), o algoritmo de treinamento utilizado foi o Levenberg-Marquardt. Para a segunda Rede Neural treinada utilizou as funções de ativação *tansig* na camada intermediária e de saída. A rede utilizada foi a MLP constituída de três camadas: uma camada de entrada contendo 11 neurônios, uma camada intermediária contendo 3 neurônios e uma camada de saída com 1 neurônio. Nas Figuras 24 e 25 pode-se observar um esquema das duas estruturas de modelagem para o POA (foto-Fenton).

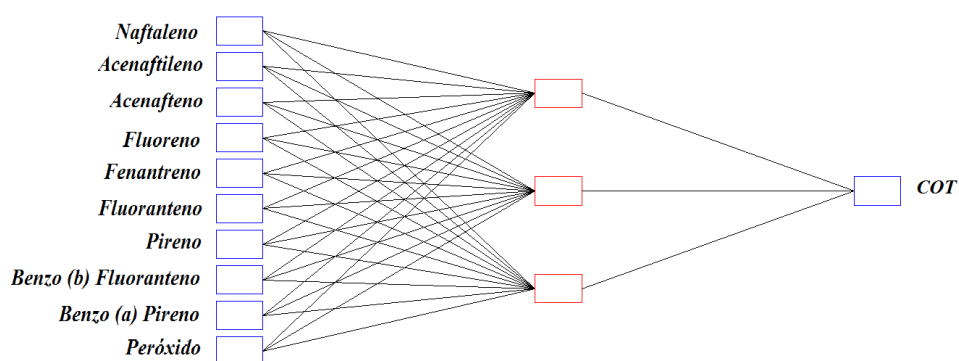


FIGURA 24 – Primeira Estratégia de Modelagem da Rede Neural

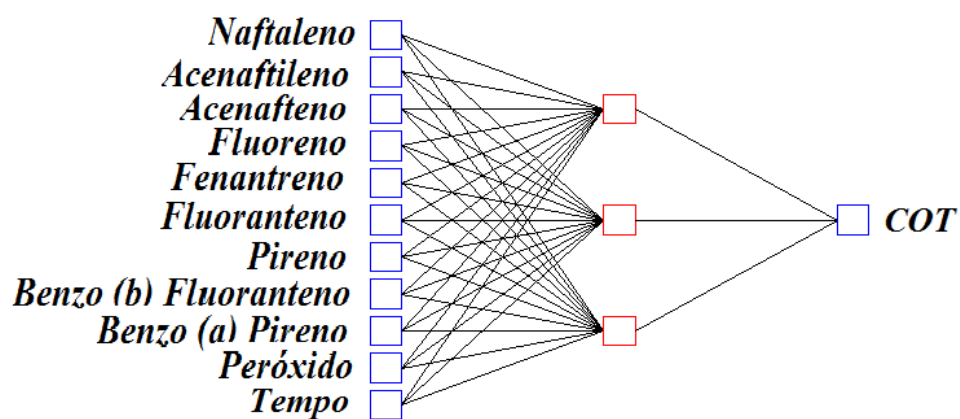


FIGURA 25 – Segunda Estratégia de Modelagem da Rede Neural

As Figuras 26 e 27 demonstram a comparação dos dados experimentais e simulados no treinamento e no teste, respectivamente.

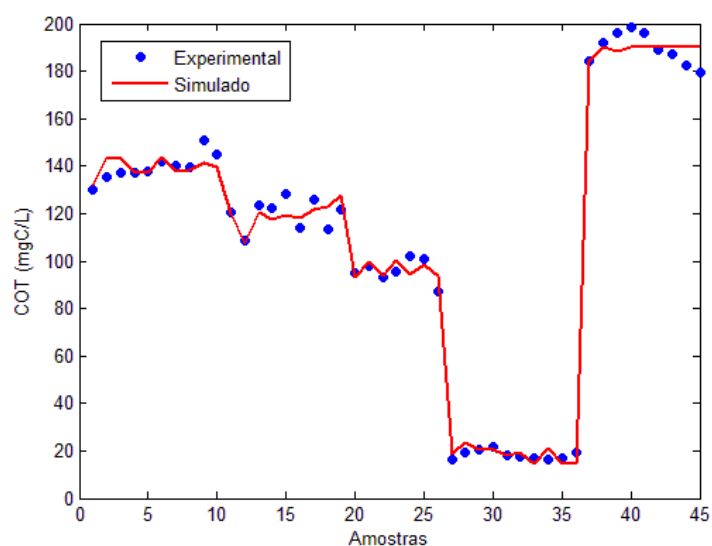


FIGURA 26 - Comparação entre os dados experimentais e dados simulados utilizados no treinamento.

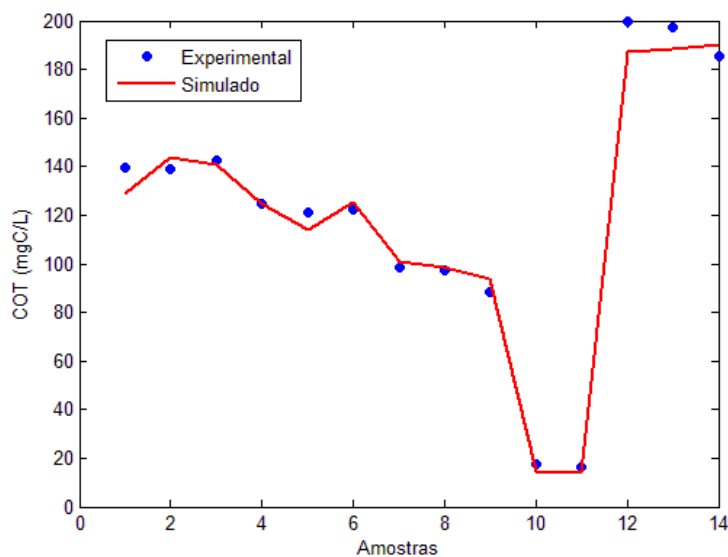


FIGURA 27 - Comparação entre os dados experimentais e dados simulados utilizados para teste.

Para a primeira modelagem, sem a participação do tempo, assim apresentaram-se os resultados:

Observa-se pelas Figuras 28, 29 e 30 que apesar do pequeno número de dados, a rede neural treinada conseguiu obter um alto grau de correlação no treinamento ($R^2 = 0,997$) e generalizar bem os dados de teste, de modo que o coeficiente de correlação para os dados de teste foi $R^2 = 0,995$. Entre os dados experimentais e simulados utilizados no treinamento, no teste e na validação, ficou evidente que os valores ficaram muito próximos e que a rede neural utilizada foi capaz de acompanhar com precisão a tendência dos dados, consequentemente os valores do COT, verificado no coeficiente de correlação $R^2 = 0,994$ na Figura 30.

Os coeficientes de correlações obtidos foram comparáveis aos obtidos na literatura Aleboyeh et al. (2008) ($R^2 = 0,996$), Salari et al. (2005) ($R^2 = 0,998$), Guimarães e Silva (2007) ($R^2 = 0,96$), Elmolla et al. (2010) ($R^2 = 0,997$), Gob et al. (1999) ($R^2 = 0,995$), Yu et al. (2010) ($R^2 = 0,91-0,99$), Moraes et al. (2004) ($R^2 = 0,95-0,965$), Giroto et al. (2006) ($R^2 = 0,996$).

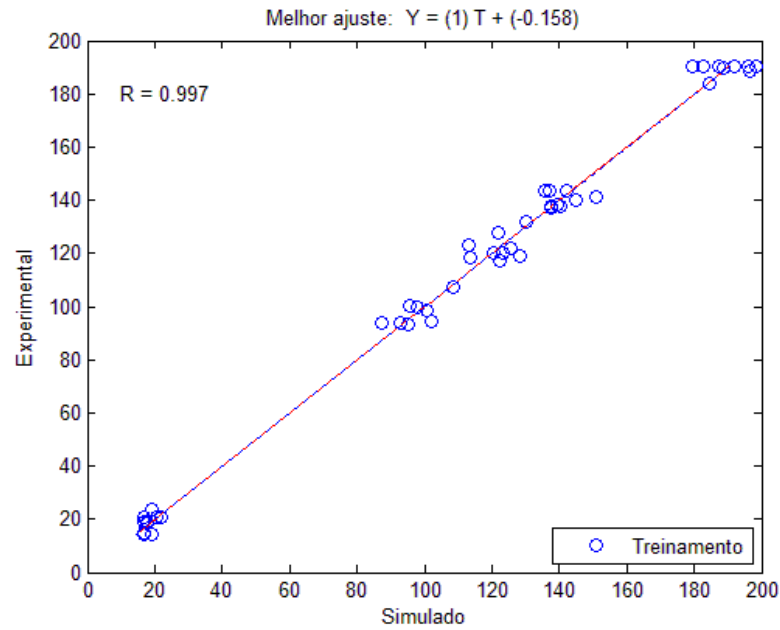


FIGURA 28 - Gráfico de regressão entre os dados experimentais e simulados utilizados no treinamento.

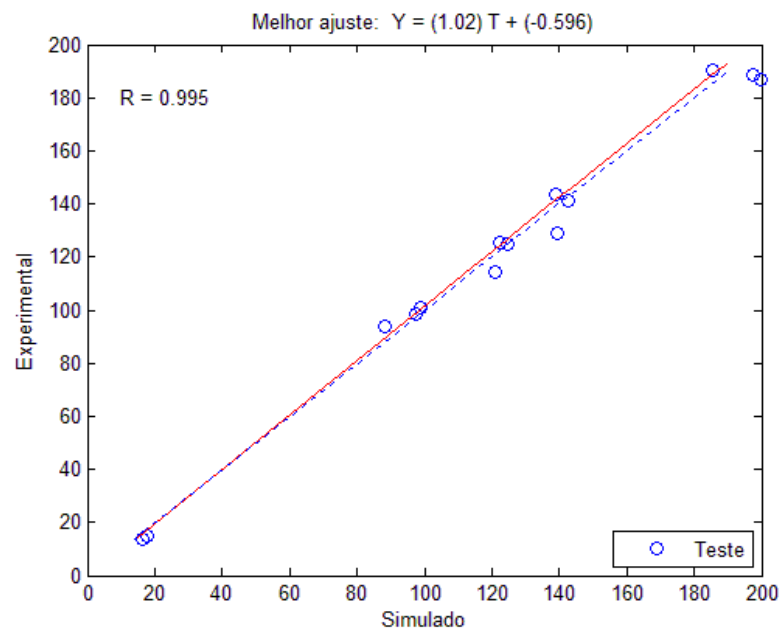


FIGURA 29 - Gráfico de regressão entre os dados experimentais e simulados utilizados para teste

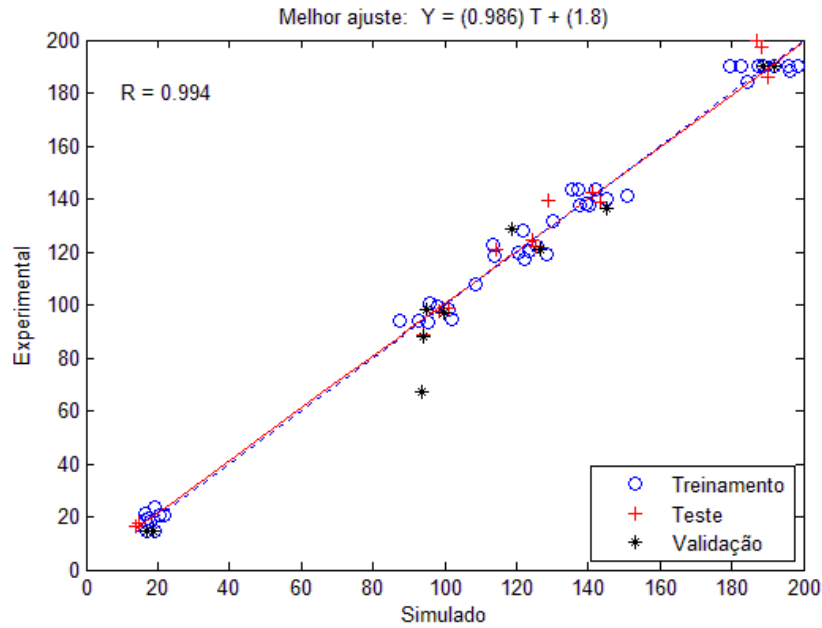


FIGURA 30 - Gráfico de regressão entre os dados experimentais e simulados utilizados no treinamento, no teste e na validação para a primeira modelagem neural.

Para a segunda modelagem, com a participação do tempo, assim apresentaram os resultados, segundo a Figura 31:

Entre os dados experimentais e simulados utilizados no treinamento, no teste e na validação foi possível verificar que a rede conseguiu simular com razoável precisão os valores do COT, pois, o coeficiente de correlação foi $R^2 = 0,996$.

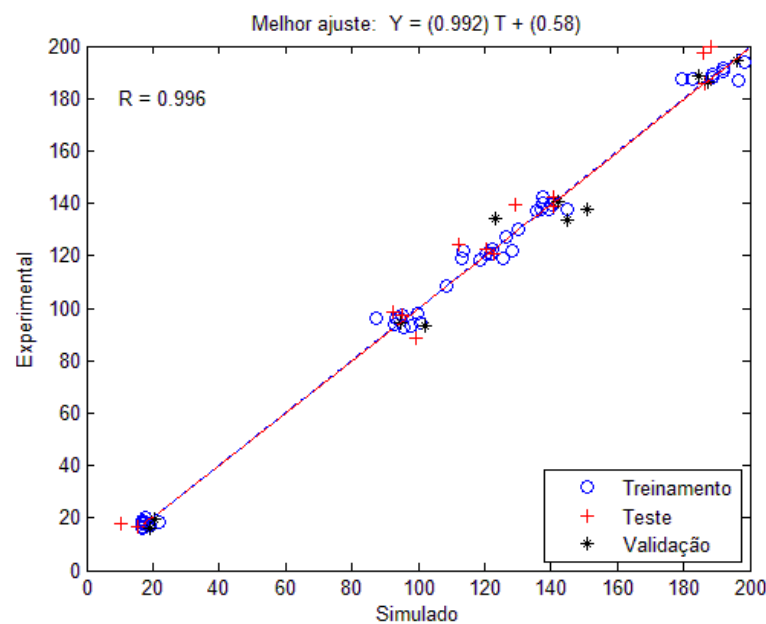


FIGURA 31 - Gráfico de regressão entre os dados experimentais e simulados utilizados no treinamento, no teste e na validação para a segunda modelagem neural.

6 CONCLUSÕES

Os tratamentos convencionais biológico e físico-químico, executados na estação de tratamento ficou comprovado que estes não conseguem degradar os HPA presentes no efluentes.

A degradação do HPA para as cinco amostras mostrou que os processos oxidativos avançados podem complementar os biológicos ou por si só são eficientes na degradação de compostos recalcitrantes de indústria de petróleo quando tratadas por Fenton e foto-Fenton, num teor de 60 e acima de 90% de degradação, respectivamente, durante um período de tempo de tratamento relativamente curto de até 30 minutos. O sistema tratado ficou dentro dos parâmetros estabelecidos pelo Conama 357/2005 para os compostos Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno.

Os resultados do COT deixou claro a necessidade de um tratamento mais drástico para deixar o efluente dentro dos parâmetros da legislação quanto a degradação completa.

Quanto ao aspecto toxicológico a eficiência do tratamento ficou comprovada pelo resultado do teste de toxicidade quando as amostras brutas e tratadas foram comparadas em relação a porcentagem de sobreviventes do microcrustáceo trabalhado.

Para as duas estratégias de modelagens neurais estudadas, o tempo de tratamento, se mostrou mais eficiente quando verificamos os coeficientes de correlação, mesmo tendo a quantidade disponível de dados relativamente baixo quando comparados aos da literatura. Os coeficientes de correlação obtidos foram comparados aos da literatura, ficando evidente a eficiência das redes neurais em modelar o processo oxidativo avançado. Provando, desta forma, que as RNA podem conseguir descrever o desempenho do processo foto-oxidativo, apesar da sua complexidade, pois, a comparação entre os dados experimentais e simulados previu a variável de saída o COT.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

1. Comparar a eficiência e custo do tratamento biológico com o tratamento químico utilizando Processos Oxidativos Avançados.
2. Tratar cada efluente segregado com sistema POA e avaliar a eficiência dos processos.
3. Estabelecer um sistema de reator para recircular as águas do processo com tratamento POA.

8 REFERÊNCIAS

ABADIE, E. **Processos de Refinação**, RH/Universidade Corporativa, PETROBRÁS, 2001.

ALEBOYEH, A; KASIRI, M.B.; OLYA, M.E.; ALEBOYEH, H. **Prediction of azo dye decolorization by UV/H₂O₂ using artificial neural networks**. Laboratoire Génie des Procédés Traitement des Effluents, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, Université de Haute Alsace, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse, France, 2008.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th.ed.** New York: APHA, AWWA, WPCR, 2003.

AMERICAN SOCIETY TESTING MATERIALS. Standards on Chromatography. **ASTM, Mars, Pennsylvania, USA**, 1989; D-2887 p. 216, D-3710 p. 441, D-5307 p. 564, Proposed Test Method for Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography p. 771, Proposed Test Method for Carbon Number Distribution of Paraffin Wax by Gas Chromatography p.778, Proposed Test Method for Carbon Number Distribution of Crude Petroleum, p. 790.

ARAUJO, L.O.; NUNES, H.D.; SOUZA, C.C.; NETO, J.F.R. **Utilização de Redes Neurais Artificiais como Ferramenta para a aproximação de funções**. Universidade Anhanguera Uniderp, Campo Grande – MS, 2011.

ARULDOSS, J.A.; VIRARAGHAVAN, T. **Toxicity testing of refinery wastewater using microtox**. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, v.60, n.3, p.456-463, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10004: Classificação Resíduos sólidos**. 71 p. 2004.

BARROS, L.C.; FRANCO, M.J.; MANO, A.P. **Tratamento de Águas Residuárias em Refinarias**. Lisboa-Portugal, 2004.

BELTRAN, F.J.; GAONZALEZ, M.; ALVAREZ, P. **Tratamiento de águas mediante oxidación avanzada (II): Procesos com peróxido de hidrogeno.** Ingenieria química, 332, 165-169. (1997b)

BELTRAN, F.J.; GONZALEZ, M.; ALVAREZ, P. **Tratamiento de águas mediante oxidación avanzada (II): Procesos com ozono, radiación ultravioleta y combinación ozono radiación ultravioleta.** Ingeniería química, 331, 161-168. (1997a)

BHAT, N. V.; McAVOY, T. **Use of neural nets for dynamic modeling and control of chemical process systems.** Computers e Chemical Engineering, v.14, n.4, p. 573-583, 1990.

BIGDA, R.J. (1995). **Consider Fenton's Chemistry for Wastewater treatment.** Chemical Engineering Progress, 91(12), 62-66.

BRAGA, A. P.; LUDERMIR T. B.; CARVALHO, A. C. L. F.; **Redes Neurais Artificiais: Teoria e Aplicações.** Rio de janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2000.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2005.

BRAUN, A. M.; JAKOB, B.; OLIVEIROS, E.; NASCIMENTO, C.A.O.; **Up-Scaling Photochemical reactions.** Advances in Photochemistry, v.18, p.253-313, 1993.

CALZA, P (a); SAKKAS, V.A. (b); VILLIOTI, A (b); MASSOLINO, C. (a); BOTI, V. (b); PELIZZETTI, E. (a); ALBANIS, T. (b). **Multivariate experimental design for the photocatalytic degradation of imipramine. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products.** (a) Department of Analytical Chemistry, University of Torino; (b) Department of Chemistry, University of Ioannina, Panepistimioupoli, Ioannina 45110, Greece. Applied Catalysis B: Environmental 2008

CAMMAROTA, M.C. **Engenharia do Meio Ambiente – Tratamento de Efluentes Líquidos**, Escola de Química, UFRJ – 2011.

CARUSO, M.S.F. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – benzo(a)pireno: Uma revisão**. Instituto Adolfo Lutz, vol. 67, nº 01, São Paulo-2008.

CARVALHO, F. O., GARCIA, C. A. B., GARCIA, H. L., ALVES, J. P. H., PIMENTEL, W. R. O., SILVA, J. L. **Modelagem do processo de eutrofização no reservatório Jacarecica II – Sergipe/Brasil utilizando redes neurais artificiais e estatística multivariada**. In: Congresso Ibero Latino-Americano sobre Métodos Computacionais em Engenharia - CILAMCE 2007, Porto, 2007.

CASTRO, J. P.; FARIA, P. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento Engenharia Química; **Projecto de Investigação, Oxidação Química com Reagente de Fenton**, Julho 2001.

CAUDILL, M. **Expert Network**. Byte. October. 1991. pp 108-116.

CHAN, W.M. ; NASCIMENTO, C.A.O. **Use of neural networks for modeling of olefin polymerization in high pressure tubular reactors**, j. Applied Polymer Science, v.53, p.1277-1289, 1994.

CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CALVO, E. (2000): State of the art. **Water research**, 34(2), 366-337.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. 1ª ed, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981, 377 p.

COSTA, L. R. T. A. **Modelo Estratégico de Otimização para a resposta a derramamento de óleo considerando Áreas sensíveis**. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro, RJ 2007.

COTTA J.A.O., REZENDE M.O.O.; LANDGRAF M.D.; **Avaliação de solventes de extração por ultrassom usando-se cromatografia líquida de alta eficiência para a**

determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos contaminados. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, Brasil 2008.

DAVIS, A.P.; HUANG, C.P. **Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process.** Water Science and Technology, v.21, p.455-464, 1989.

DOMÉNECH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I. **Procesos avanzados de oxidación para La eliminación de contaminantes.** In: CYTED. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogênea, 2001.

DOMÍNGUEZ, C.; GARCÍA, J.; PEDRAZ, M.A.; TORRES, A.; GALÁN, M.A. **Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water,** Catalysis today. V.40, p.85-101, 1998.

DURÁN, A.; MONTEAGUDO, J.M.; **Neural networks simulation of photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4.** Department of Chemical Engineering, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, University of Castilla-La Mancha, Avda. Camilo José Cela 3, 13071 Ciudad Real, Spain, 2006.

DURÁN, A; MONTEAGUDO, J.M.; MARTÍN, I.S.; ROMERO, R.S. **Photocatalytic treatment of IGCC power station effluents in a UV-pilot plant.** Grupo IMAES. Department of Chemical Engineering, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, University of Castilla-La Mancha, Avda. Camilo José Cela 3, 13071 Ciudad Real, Spain. Journal of Hazardous Materials, 2009.

ELMOLLA, E. (a); CHAUDHURI, M. (a); ELTOUKHY, M.M. (b). **The use of artificial neural network (ANN) for modeling of COD removal from antibiotic aqueous solution by the Fenton process.** (a) Dept. of Civil Engineering, Universiti Teknologi PETRONAS (UTP), Bandar Seri Iskandar, 31750 Tronoh, Perak, Malaysia; (b) Dept. of Electrical and Electronics Engineering, Universiti Teknologi PETRONAS (UTP), Bandar Seri Iskandar, 31750 Tronoh, Perak, Malaysia. Journal of Hazardous Materials 2010.

ENELL, A.; REICHENBERG, F.; WARFVINGE, P.; EWALD, GORAN. (2004). **A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil**. Chemosphere, 54(6), 707-15.2004.

ENVIRONMENTAL INVESTIGATION AGENCY (EIA) 2008. Disponível em: <http://www.eia-international.org> , 13 de março de 2009.

FLAHERTY, K. A.; HUANG, C. P. **Continuous Flow Applications of Fenton's Reagent for the Treatment of Refractory Wastewaters**, 2003.

FREIRE, R. S.; PELEGRINE, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**. Química Nova, 23 (4). 2000.

GAO, Y.; XIONG, W.; LING, W.; XU, J. **Sorption of phenanthrene by soils contaminated with heavy metals**. Chemosphere, 65(8), 1355-1361. 2006.

GHALY, M.H HARTEL, G.; MAYER, R.; HASENEDER, R. **Photochemical oxidation p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-fenton process: A comparative study**. Waste Management, 21(1), 41–47. 2001.

GIROTO, J. A. **Estudo do Processo de Degradação Fotoquímica de Soluções Aquosas de Álcool Polivinílico**, 93f. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, São Paulo 2002.

GÖB, S.; OLIVEIROS, E.; BOSSMANN, S.H.; STRAUB, M.; BRAUN, A.M.; GUADANI, R.; NASCIMENTO, C.A.O. **Modeling the Kinetics of a photochemical water treatment process by means of artificial neural networks**. Chem. Eng. Proc., v,38, p.373-382, 1999.

GUARDANI, R. **Aplicação de redes neurais na medição de distribuição de tamanhos de partículas por difração laser**. Tese de Livre-Docência. Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 1997.

GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C.A.O.; GUARDANI, M.L.G.; MARTINA, M.H.R.B.; ROMANO, J. **Study of atmospheric ozone formation by means of a neural network – based model.** Air e Waste Manage Assoc., v. 49, p.316-323, 1999.

GUIMARÃES. E.F.; REGO, E.C.P.; CUNHA, H.C.M.; RODRIGUES. J.M.; VILLAR, J.D.F.; CUNHA, V.S. **Validação e Metodologia Analítica para a Determinação de HPA em Solução.** Edição Metrologia, Produto e Produção, vol 11, nº1, p.113-123. Fevereiro de 2010, Brasil.

GUIMARÃES, O.L.C.; CHAGAS, M.H.R.; VILLELA FILHO, D.N.; SIQUEIRA, A.F.; IZÁRIO FILHO, H.J.; AQUINO, H.O.Q.; SILVA, M.B. **Discoloration process modeling by neural network.** School of Engineering of Guaratinguetá State University, UNESP, Brazil – 2008.

HAYKIN, S. **Neural networks: a comprehensive foundation.** New York: Macmillan, 1994.

HELALEH, M.U.H.; AL-OMAR, A.; NISAR, A.; GEVAO, B. **Validation of various extraction techniques for the quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges using gas chromatography-ion trap mass spectrometry.** Kuwait Institute for Scientific Research (KISR), Central Analytical Laboratory (CAL), P.O. Box, Safat, Kuwait. Journal of Chromatography A, 2005.

HOSKINS, J. C.; HIMMELBLAU, D. M., **Artificial neural network models of knowledge representation in chemical engineering.** Computers & Chemical Engineering, v.12, n.9, p. 881-890, 1988.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. **Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment.** Waste Management, v.13, p.361 - 377, 1993.

JACQUES, R.J.S.; BENTO, F.M.; ANTONIOLLI, Z.I.; CAMARGO, F.A.O. **Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.** Ciência Rural, v.37, p.1192-1201, 2007.

JUNIOR, N. A.V. **Processos de Oxidação Química em Tratamentos de Efluentes**. Rio de Janeiro, Brasil, 2009.

KANEL, S.R.; NEPPOLIAN, B.; HEECHUL, C .; YANG, J - W. **Heterogeneous catalytic oxidation of Phenanthrene by Hydrogen Peroxide in soil slurry: Kinetics, Mechanism, and Implication**. Soil Sediment Contamination, 12(1), 101-117. 2003.

KHATAEE, A.R.; KASIRI, M.B. **Artificial neural network modeling of contaminated water treatment processes by homogeneous and heterogeneous nanocatalysis**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Tabriz, Iran, 2010.

KIM, J.H.; HAN S.J.; KIM, S.S .; YANG, J.W. **Effect of soil chemical properties on the remediation of phenanthrene-contaminated soil by electrokinetic-Fenton process**. Chemosphere, 63(10), 1666-1676. 2006.

KOVACS, Z.L. **Redes Neurais Artificiais. Fundamentos e aplicações**. São Paulo: Edição Acadêmica, 1996.

LEGRINI, O.; OLIVEIROS, E.; BRAUN, A. M.. **Photochemical processes for water treatment**. Chemical Reviews, 93(2), 671-698. 1993.

LEMONS, J.L.S.; OLIVEIRA, S.D.; BARROS, C.A.; SCHLITTLER, L.A.F.S. **Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HPA), Propriedades e Fatores que afetam sua Degradação**. Diálogo & Ciência, Revista da Rede de Ensino FTC – Brasil 2009.

LITTER, M. I. **Heterogeneous photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic systems**. Applied Catalysis B: Environmental, v.23, p.89-114, 1999.

MACHADO, C. R. A. **Avaliação de Processos de Lodos Ativados Combinado com Carvão Ativado em Pó no Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo**. Dissertação de Mestrado, Rio de Janeiro, Brasil 2010.

MAITELLI, A. L.; LUCENA, S. **Contribuição na elaboração de inferenciador Computacional de processo para reatores de hidrotratamento de diesel : Aplicação de análise de sensibilidade paramétrica.** UFRN, UFPE, UFAL, Recife 2008.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino do petróleo.** Dissertação de Mestrado, Rio de Janeiro, 2001, 279 p.

MATTHEWS, R. S. 1995. **Artemia Salina as a Test Organism for Measuring Superoxide-Mediated Toxicity.** Free Radical Biology & Medicine, Vol. 18, N° 5, 919-922.

MEIRE R.O., AZEREDO A., TORRES J.P.M. **Aspectos Ecotoxicológicos de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.** Ecologia Australis, Vol. 11, N° 2 (2007).

MIRANDA, V.J.M. **Degradação do naftaleno, fenantreno e benzo(a)pireno em solos e sedimentos de ambientes costeiros, oceânicos e antárticos.** Dissertação de Mestrado, Visçosa – Minas Gerais – Brasil 2008.

MONTEAGUDO, J.M.; DURÁN, A; MARTÍN, I.S.; AGUIRRE, M. **Catalytic degradation of Orange II in a ferrioxalate-assisted photo-Fenton process using a combined UV-A/C–solar pilot-plant system.** University of Castilla-La Mancha. Grupo IMAES, Department of Chemical Engineering, Escuela Tecnica Superior de Ingenieros Industriales, Avda. Camilo Jose´ Cela, 1, 13071 Ciudad Real, Spain. Applied Catalysis B: Environmental, 2010.

MOTA, A.L.N. **Desenvolvimento de reator fotoquímico aplicável no tratamento de efluentes fenólicos presentes na indústria de petróleo.** Dissertação de Mestrado, Natal – RN, 2005.

MOTA, A.L.N. **Desenvolvimento de um sistema Foto-Oxidativo visando aplicação no Tratamento de Águas produzidas em campo de petróleo.** Tese de Doutorado, Natal – RN, 2010.

MOZETO, A.A.; UMBUZEIRO, G.A.; JARDIM, W.F. **Livro: Métodos de Coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce.** São Paulo: Cubo Multimídia, p. 224, 2006.

MUNTER, R. **Advanced oxidation processes – current status and prospects.** Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry, v.50, n.2, p.59-80, 2001.

NASCIMENTO, C.A.O.; GIUDICI, R.; **Neural network based approach for optimization process.** Comp. Chem. Eng., v.22, p.595-600, 1998.

NASCIMENTO, C.A.O.; GIUDICI, R.; SCHERBAKOFF, N. **Modeling of industrial nylon-6,6 polycondensation process part 2: neural network and hybrid models, J.** Applied Polymer Science, v.72, p.905-912, 1999.

NETO, B.B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Livro: Como fazer experimentos, Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria.** Editora da Unicamp, Campinas – SP 2001.

NOGUEIRA, R.F.P. (1); TROVÓ, A.G. (1); SILVA, M.R.A. (1); VILLA, R.D. (1); OLIVEIRA, M.C. (2). **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton.** (1) Departamento de Química Analítica, Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, CP 355, 14801-970 Araraquara – SP, Brasil; (2) Centro de Ensino Superior de Tefé, Universidade Estadual do Amazonas, Estrada do Bexiga, 1085, 69470-000 Tefé – AM, Brasil, 2005.

NOGUEIRA, K.R.B.; TEIXEIRA, A.C.S.C.; NASCIMENTO, C.A.O.; GUARDANI, R. **Use of solar energy in the treatment of water contaminated with phenol by photochemical processes.** University of São Paulo, USP, Chemical Engineering Department, 2008.

OUSSI, D.; MOKRINI, A.; ESPLUGAS, S. (1997). **Renoval of aromatic compounds using UV/H₂O₂.** Trends in photochemistry and photobiology, 1, 77-83.

PAVEI, P.T. **Caracterização e Estudo do Comportamento de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Ecossistemas Aquáticos Contaminados pelas Atividades de Mineração de Carvão.** Dissertação de Mestrado. Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma 2007.

PIGNATELLO, J.J.; XING, B. (1996). **Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles**. Environmental Science and Technology, 30(1), 1 -11.

QUANTRILLE, T. E. ; LIU, Y. A. **Artificial Intelligence in Chemical Engineering**. Academic Press, Inc., 1991.

REZENDE, S.O. **Sistemas Inteligentes – Fundamentos e aplicações**. Barueri, SP. Editora Manole, 2003.

RODRIGUEZ, M. **Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement**. Tesis (Doctorado) – Universitat de Barcelona, Facultat de Química, Barcelona. 2003.

ROOBITAILLE, B.; MARCOS, B.; VEILLETTE, M.; PAYRE, G.; **Modified quasi-newton methods for training neural networks**. Département de genie Chimique, Université de Sherbrooke, Québec, 1996.

SALARI, D. (a); DANESHVAR, N. (b); **Application of artificial neural networks for modeling of the treatment of wastewater contaminated with methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ process**. (a) Petroleum Research Laboratory, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran; (b) Water and Wastewater Treatment Research Laboratory, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran 2005.

SANTAELLA, S.T.; JÚNIOR, F.C.G.S.; GADELHA, D.A.C.; COSTA, K.O.; AGUIAR, R.; ARTHAUD, I.D.B.; LEITÃO, R.C. **Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo em Reatores com Aspergillus Níger**. UFC, UECE, Brasil (2009).

SANTA MARIA, L. C.; AMORIM, M.C.V.; AGUIAR, M.R.M.P.; SANTOS, Z.A.M.; CASTRO, P.S.C.B.G; BALTHAZAR, R.G. **Um Tema para o Ensino da Química**. Rio de Janeiro –Brasil. Maio 2002.

SANTIAGO, V.M.J. **Pesquisas e Implementação de Tecnologias de Ponta no Tratamento e Reuso de Efluentes Hídricos em Refinarias**. Petrobrás/CENPES, Maio 2010.

SCAL, M.L.W. **Estudo de tecnologias para tratamento de efluentes de produção de papel reciclado de uma gráfica de pequeno porte localizada no município do Rio de Janeiro.** Dissertação de Mestrado, 2010.

SERRANO, B.; LASA, H. **Photocatalytic degradation of water organic pollutants. Kinetic modeling and energy efficiency.** Ind. Eng. Chem., 1997.

SILVA, D.N. **Degradação fotoquímica de hidrocarbonetos da gasolina em efluentes aquosos.** Dissertação de mestrado.; Outubro2002 – Natal-RN-Brasil.

SILVA, P.T.S. **Estudos dos Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento dos Solos Contaminados por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.** Tese de Doutorado; Março 2007 – Recife-PE-Brasil.

SLOKAR, Y.M. (a); ZUPAN, J. (b); Le MARECHAL, A. M. (a). **The use of artificial neural network (ANN) for modeling of the H₂O₂/UV decoloration process: part I.** (a) Faculty for Mechanical Engineering, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenia; (b) National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenia. Elsevier, 1999.

SOUSA, O.L. **Tratamento biológico de águas residuárias de indústria petroquímica através de reatores aeróbicas inoculados com Candida sp.** In: Gestão e Tratamento de resíduos líquidos gerados na cadeia produtiva do petróleo: 1ª Coletânea de Trabalhos Técnicos. Recife: Editora Universitária da UFPE, 2006, p.149-165.

SOUZA, K.R. **Degradação foto-Fenton de Carbono Orgânico Total em Efluentes da Indústria de Beneficiamento de Castanha de Caju.** Dissertação de Mestrado, UFRN-Brasil 2005.

STEPNOWSKII, P. **Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater.** Water Research. 36(9): 2167-2172, 2002.

SU, H.T.; McAVOY, T.; WERBOS, P. **Long-term predictions of chemical processes using recurrent neural networks: A parallel training approach.** Ind. Chem. Res., v.31, p.1338-1352, 1992.

TAM, N. F.Y.; WONG, T. W.Y., WONG, Y.S. A. **Case study on fuel oil contamination in a mangrove swamp in Hong Kong.** Marine Pollution Bulletin, Volume 51, Issues 8-12, 2005, Pages 1092-1100.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos avançados. Conceitos teóricos.** Caderno temático, v.3. Laboratório de Química Ambiental, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Agosto de 2004.

TIBURTIUS, E.R.L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E.S. **Contamination of Waters by BTXs and processes used in the remediation of contaminated sites.** Química nova, 27(3), 441-446 (2004).

UCHOA, P. **Matriz energética é desafio para reduzir emissões.** BBC Brasil. 14/11/2007. Disponível em <<http://noticias.terra.com.br/ciencia/interna/0,OI2072919-EI8278,00.html>>. Acesso em 05/11/2008.

VISCO, G.; CAMPANELLA, L.; NOBILI, V. **Organic Carbons and TOC in Waters: Na Overview of the international norm for its measurements.** Department of Chemistry, Rome University “La Sapienza”, Microchemical Journal/ Elsevier. Rome – Italy, 2005.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**, 2. ed., Belo Horizonte – MG, 1996;

WANG, YAUNYUAN 2009 **Toxic effects of crude-oil-contaminated soil in aquatic environment on *Carassius auratus* and their hepatic antioxidant defense system.** Journal of Environmental Sciences 21 612–617.