UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

N^0 10

P

P

E

Q

TESE DE DOUTORADO

Tratamento Térmico por Contato Direto (DiCTT) de Efluentes Líquidos Fenólicos em uma Planta Semi-Industrial: Estudo Experimental e Modelagem do Processo por Redes Neurais Artificiais

YANA BATISTA BRANDÃO

Orientadores: Prof. Dr. Mohand Benachour

Prof. Dr. Wagner Eustáquio de Vasconcelos

Recife/PE

04/Maio/2012

PPEQ - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Cidade Universitária- Recife – PE
CEP. 50640-901
Telefax: 0-55-81- 2126-7289

TRATAMENTO TÉRMICO POR CONTATO DIRETO (DICTT) DE EFLUENTES LÍQUIDOS FENÓLICOS EM UMA PLANTA SEMI-INDUSTRIAL: ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM DO PROCESSO POR REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

YANA BATISTA BRANDÃO

Recife,

04/Maio/2012

YANA BATISTA BRANDÃO

TRATAMENTO TÉRMICO POR CONTATO DIRETO (DICTT) DE EFLUENTES LÍQUIDOS FENÓLICOS EM UMA PLANTA SEMI-INDUSTRIAL: ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM DO PROCESSO POR REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos.
Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental, Processos Químicos Industriais, Reatores Químicos e Tecnologia de Petróleo e Gás.

Orientadores:

Prof. Dr. Mohand Benachour

Prof. Dr. Wagner E. Vasconcelos.

Recife,

04/Maio/2012

Catalogação na fonte

Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

B817t Brandão, Yana Batista.

Tratamento térmico por contato direto (DiCTT) de efluentes líquidos fenólicos em uma planta semi-industrial: estudo experimental e modelagem do processo por redes neurais artificiais / Yana Batista Brandão. - Recife: O Autor, 2012.

275 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Mohand Benachour.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Eustáquio de Vasconcelos.

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

Inclui Referências Bibliográficas, Apêndices e Anexos.

1. Engenharia Química. 2. Fenol. 3. Gás Natural. 4. Oxidação Termoquímica. 5. DiCTT. 6. CLAE. 7. COT. 8. RNAs. I. Benachour, Mohand. (Orientador). II. Vasconcelos, Wagner Eustáquio de. (Co-Orientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.) BCTG/2012-223

YANA BATISTA BRANDÃO

TRATAMENTO TÉRMICO POR CONTATO DIRETO (DICTT) DE EFLUENTES LÍQUIDOS FENÓLICOS EM UMA PLANTA SEMI-INDUSTRIAL: ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM DO PROCESSO POR REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

Área de concentração:

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 04 de maio de 2012 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

_____

Prof. Dr. Mohand Benachour – UFPE

_____

Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos – UNICAP

_____

Prof. Dr. Luiz Stragevitch – UFPE

_____

Prof.Dr. Valdinete Lins da Silva – UFPE

_____

Prof. Dr. Douglas do Nascimento Silva - UFRN

_____

Prof. Dr. Wagner Eustáquio de Vasconcelos - UNICAP

Este trabalho é dedicado ao meu pai **Natoniel Brandão**, a minha mãe **Yara B. Brandão**, ao meu irmão **Natoniel B. Brandão** e a minha avó **Terezinha B. Oliveira.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me ajudado nos momentos difíceis me dando forças para lutar e alcançar os meus objetivos;

Agradeço aos meus pais **Yara** e **Natoniel**, que são pessoas importantes em minha vida e que amo muito, por terem me dado segurança, carinho, incentivo, amor e dedicação, que fizeram com que eu atingisse a pessoa que sou hoje, sendo os principais responsáveis por todas as minhas conquistas e vitórias;

Agradeço ao meu orientador **Mohand Benachour** por toda paciência, incentivo, dedicação e confiança em meus trabalhos, tendo participado em todas as dificuldades e momentos difíceis para a realização desta conquista, pois sem ele eu não teria alcançado esse sucesso, te agradeço;

Agradeço a minha avó **Terezinha** que sempre amei, pelo amor e carinho, incentivando sempre em minha vida para que eu alcançasse os meus objetivos, eternas saudades;

Agradeço a meu irmão **Natoniel**, cunhada **Flávia** e sobrinhos **Igor** e **Vinícius**, pela força e compreensão para os tempos perdidos em que não pude estar presente e que mesmo eles morando distantes (em Porto Seguro) me incentivaram para o término deste trabalho;

Agradeço ao meu co-orientador **Wagner E. Vasconcenlos** pelo apoio e colaboração no trabalho, tendo uma grande contribuição na parte de Redes Neurais Artificiais (RNAs);

Agradeço as minhas tias e primos pelo incentivo profissional e apoio em meu progresso para as minhas conquistas;

Agradeço ao nosso grupo de pesquisa: **Jailson**, **Julierme**, **Ardiles**, **Fabiana**, **Míriam e Fernando F.** do Laboratório de Processos Catalíticos da UFPE/DEQ pelo apoio nas pesquisas e análises para a obtenção dos resultados;

Agradeço a professora **Valdinete Lins** e as suas alunas (**Léa**, **Sibéria** e **Daniella Napoleão**), do Departamento de Engenharia Química, pela disposição, e ajuda nas análises químicas;

Agradeço aos alunos de Doutorado **Hilário** pela ajuda na parte estatística e **Fernando D.** pela contribuição na parte de redes neurais artificiais;

RESUMO

Existe uma gama de processos que podem ser empregados no tratamento de compostos orgânicos tóxicos como o fenol presente em efluentes líquidos. Todavia, restrições como alto custo de instalação e tempo de contato relativamente longo devem ser levadas em consideração para a escolha do processo a ser utilizado. Uma nova técnica de tratamento de efluentes contaminados por compostos fenólicos, denominada de tratamento térmico por contato direto (Direct Contact Thermal Treatment - DiCTT), vem atraindo o interesse de vários grupos de pesquisa. O Departamento de Engenharia Química da UFPE possui um protótipo de planta experimental deste processo. O método DiCTT tem como atrativo principal a utilização do gás natural como fonte energética, a capacidade demonstrada de oxidar compostos fenólicos a baixas temperaturas e pressão atmosférica, e sua natureza em empregar uma configuração de reator muito compacta. Nesta pesquisa, foram avaliados os efeitos das variáveis operacionais: vazão de alimentação do efluente líquido, concentração inicial de fenol, a taxa de reciclagem dos gases de combustão, razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio, vazão do gás natural e excesso do ar. Após estudos preliminares, envolvendo duas etapas (Etapa 1 e Etapa 2) e dois modos operatórios do processo (MO1 e MO2), foi efetuado um planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional com fatorial (k) de (2^3) considerando a taxa de evaporação da fase líquida (inferior à 12%) e a temperatura do efluente líquido (75-79^{0}C) (Etapa 3). Com os resultados obtidos, foi realizado um planejamento fatorial (k) completo de (3^2) para identificação das condições operacionais ótimas do processo, nas faixas de variação estudadas (Etapa 4). As análises envolveram a oxidação termoquímica do fenol e dos seus respectivos intermediários de degradação até a mineralização do composto orgânico e formação de ácidos, com monitoramento das concentrações de fenol e seus intermediários por Cromatografia em fase Líquida de Alta Eficiência, medições do teor de Carbono Orgânico Total com um analisador COT e do potencial hidrogeniônico, com um medidor de pH, respectivamente. Aplicando a superfície de respostas e curvas de contorno com uso do software Statistica versão 8.0, foram identificadas as condições ótimas, nos intervalos de variação estudados, para a degradação do fenol, até 100%, e a conversão de COT, até 40%: vazão de gás natural de 4 m^3/h, excesso de ar de 10%, razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio de 75% e taxa de reciclagem dos gases de combustão de 100%, valores satisfatórios para a degradação do fenol, porém, necessita-se ainda de melhorar as taxas de mineralização. Na etapa final desta pesquisa, foi usada a modelagem via Redes Neurais Artificiais (RNAs), com o software Statistica 8.0 e o módulo “Neural Networks” para predizer os resultados experimentais da degradação do fenol, conversão do COT e da velocidade de degradação do fenol, em função do tempo. Com os resultados obtidos, possibilitou-se concluir que o modelo mais representativo é o Modelo de Regressão e a forma da rede é a Multi Layer Perceptron. Verifica-se ainda que as correlações observadas variaram entre 95,33% até 99,58%, indicando um modelo satisfatório na predição dos resultados experimentais.

Palavras-chave: Fenol; Gás Natural; Oxidação Termoquímica; DiCTT; CLAE; COT; RNAs.

ABSTRACT

A wide range of technologies is available for treating wastewater polluted with toxic phenolic compounds. Nevertheless, to choose a particular technology one must take into account some of their constraints such as high cost and long contact time requirement. A new technology for treating phenol wastewaters, the Direct Contact Thermal Treatment – DiCTT, is drawing the attention of several researchers. There is a DiCTT process experimental prototype at the Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. The advantages of DiCTT are: the use of natural gas as energetic source; its capacity to oxidise phenolic compounds at low temperatures and atmospheric pressure; reactor unit of a compact size. In the current work, it was investigated the effect of the operational variables: wastewater flow rate; phenol initial concentration, combustion gases recycling rate; stoichiometric ratio between phenol and hydrogen peroxide; natural gas flow rate and excess of air. After the preliminary studies, which involved two stages (Stage 1 and Stage 2) and two operational methods (M01 and M02), it was performed an experimental planning Rotational Central Composite Design – RCCD type with factorial (k) (2^3), considering the evaporation rate of liquid phase (less than 12%) and the wastewater temperature (75-79^{o}C) (Stage 3). The obtained results were used at an experimental planning (k) complete (3^2), in order to obtain the optimal operational condition in the range of variation studied. The analysis involved the thermochemical oxidation of phenol and its metabolites until the former mineralization and acid formation. The phenol and its metabolites concentrations were measured by a HLPC, the content of total organic carbon by a TOC analyser and hydrogenionic potential by a pH sensor. The optimal condition for 100% phenol degradation and 40% of TOC conversion, under the studied variations, was obtained by applying the response surface and contour curve (Statistica 8.0 software): natural gas flow rate of 4 m^3/h, excess of air of 10%, stoichiometric ratio between phenol and hydrogen peroxide of 75% and combustion gas recycling rate of 100%. However, in order to obtain satisfactory phenol degradation an increase in the mineralization rate is required. The final stage of the current work was concerned with the development of predictive models to the phenol degradation, TOC conversion and phenol degradation rate as a function of time. Those models were developed applying the Artificial Neural Network (ANNs) technique (Statistica 8.0 software). The results led to both conclusions the Regression model was most representative one, and the network form is of a Multi Layer Perceptron. In addition, it was verified that the obtained correlation ranged from 95.33% up 99.58%, suggesting that there is a satisfactory model to predict the data.

Key-words: Phenol; Natural gas; Thermochemical oxidation; DiCTT, HPLC; TOC; ANNs.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema das principais classes de tratamento de efluentes. 37
Figura 2: Fatores que influenciam a eficiência dos POAs. 39
Figura 3: Princípio do processo oxidativo “DiCTT”. 45
Figura 4: Reatividade dos radicais hidroxila na ausência de espécies adultas. 48
Figura 5: Reatividade do radical perhidroxil e o ânion radical superóxido na ausência de espécies inibidoras de radicais. 49
Figura 6: Esquema simplificado da reação de oxidação do Fenol. 52
Figura 7: Esquema simplificado da determinação do COT e CIT. 61
Figura 8: Curva de calibração com a estimativa do resíduo. 63
Figura 9: Esquema de um queimador pré-misturado. 71
Figura 10: Esquema de um queimador não pré-misturado. 72
Figura 11: Esquema de um queimador parcialmente pré-misturado. 72
Figura 12: Resíduos de um modelo linear. 80
Figura 13: a) Análise Univariada, **b)** Matriz (combinações de todas as variáveis) e **c)** Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). 84
Figura 14: Esquema de um DCCR com 2 níveis e 3 fatoriais (2^3). 86
Figura 15: Esquema dos componentes que constituem um neurônio biológico. 88
Figura 16: Esquema dos componentes que constituem uma RNA. 89
Figura 17: Exemplos de funções de ativação. **a)** degrau, **b)** sigmoidal, **c)** linear e **d)** gaussiana. 91
Figura 18: Estrutura de um modelo de rede neural do tipo “MLP”. 92
Figura 19: Esquema de uma rede com duas camadas. 93
Figura 20: Esquema sucinto da estação semi-industrial de tratamento de efluentes líquidos fenólicos por oxidação termoquímica usando a técnica DiCTT. 96
Figura 21: Fotografia da instalação da unidade piloto DiCTT. **a)** Fotografia Lateral da unidade; **b)** Fotografia Frontal da Unidade, enfatizando o Reator (R), o Separador Gás-Líquido (S) e o Condensador (C). 98
Figura 22: a) Detalhe da ranhura na parede interna do reator; **b)** detalhe da entrada de líquido na ranhura do reator. 98

Figura 23: Fotografia das amostras na etapa de degradação do fenol durante a sua oxidação termoquímica ao longo do tempo operacional. **(a)** Fotografia frontal; **b)** Fotografia lateral. 99
Figura 24: Tela do software de acompanhamento e controle das variáveis do processo no tratamento térmico DiCTT. 100
Figura 25: Esquema das etapas envolvidas no planejamento para obtenção da resposta desejada. 106
Figura 26: Analisador de Carbono Orgânico Total (COT). 109
Figura 27: Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE). 111
Figura 28: Evolução da temperatura e pH do efluente líquido em função do tempo operacional, para diferentes vazões de efluente líquidos. E=40%, Q_{GN}=4m^3.h^{-1}, C_{F0}=500mg.L^{-1}, R=50% e Q_{RG}=50%. 121
Figura 29: Evolução da degradação do fenol em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4m^3.h^{-1}; C_{F0}=500 mg.L^{-1}; R=50%, Q_{RG}=50%. 123
Figura 30: Evolução da conversão de COT em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4m^3.h^{-1}; C_{F0}=500 mg.L^{-1}; R=50% e Q_{RG}=50%. 123
Figura 31: Evolução da formação de hidroquinona em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4m^3.h^{-1}; C_{F0}=500 mg.L^{-1}; R=50% e Q_{RG}=50%. 124
Figura 32: Evolução da formação de catecol em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4m^3.h^{-1}; C_{F0}=500 mg.L^{-1}; R=50% e Q_{RG}=50%. 125
Figura 33: Evolução da temperatura e pH do efluente líquido em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4m^3.h^{-1}; Q_L=170L.h^{-1}; R=50% e Q_{RG}=50%. 127
Figura 34: Evolução da degradação do fenol em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4m^3.h^{-1}; Q_L=170L.h^{-1}; R=50% e Q_{RG}=50%. 128
Figura 35: Evolução da conversão do COT em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4m^3.h^{-1}; Q_L=170L.h^{-1}; R=50% e Q_{RG}=50%. 128
Figura 36: Evolução da formação de hidroquinona em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4m^3.h^{-1}; Q_L=170L.h^{-1}; R=50% e Q_{RG}=50%. 130
Figura 37: Evolução da formação de catecol em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4m^3.h^{-1}; Q_L=170L.h^{-1}; R=50% e Q_{RG}=50%. 130
Figura 38: Evolução da temperatura e pH do efluente líquido em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4 m^3.h^{-1}; Q_L=170L.h^{-1}; R=50% e C_{F0}=500 mg.L^{-1} 132
Figura 39: Evolução da degradação do fenol em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4m^3/h; Q_L=170L/h; R=50% e C_{F0}=500 mg.L^{-1} 132

Figura 40: Evolução da conversão do COT em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4 $m^3.h^{-1}$; Q_L=170L.h^{-1}; R=50% e C_{F0}=500 mg.L^{-1}. 133
Figura 41: Evolução da formação de hidroquinona em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4 $m^3.h^{-1}$; Q_L=170L.h^{-1}; R=50% e C_{F0}=500 mg.L^{-1}. 134
Figura 42: Evolução da formação de catecol em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4 $m^3.h^{-1}$; Q_L=170L.h^{-1}; R=50% e C_{F0}=500 mg.L^{-1}. 134
Figura 43: Curva analítica para o composto orgânico (fenol). C_F = 300 a 1000 mg.L^{-1}. 141
Figura 44: Curva analítica para o composto orgânico (fenol).C_F=1100 a 1500 mg.L^{-1}. 142
Figura 45: Curva analítica para o composto orgânico (hidroquinona). C_H= 300 a 1000 mg.L^{-1}. 143
Figura 46: Curva analítica para o composto orgânico (hidroquinona). C_H= 1100 a 1500 mg.L^{-1}. 144
Figura 47: Curva analítica para o composto orgânico (catecol). C_C= 300 a 1000 mg.L^{-1}. 145
Figura 48: Curva analítica para o composto orgânico (catecol). C_C= 1100 a 1500 mg.L^{-1}. 146
Figura 49: Curva analítica para o composto orgânico (para-benzoquinona). C_p=300 a 1000 mg.L^{-1}. 147
Figura 50: Curva analítica para o composto orgânico (para-benzoquinona). C_p=1100 a 1500 mg.L^{-1}. 147
Figura 51: Evolução da temperatura do efluente líquido em função do tempo de operação. (Q_{GN})=4 $m^3.h^{-1}$; (Q_L)=170L.h^{-1}; (E)=10%; (R)=50%; (Q_{RG})=50% e (C_{F0})=500 mg.L^{-1}. 151
Figura 52: Evolução do pH em função do tempo de operação. (Q_{GN})= 4 $m^3.h^{-1}$; (Q_L)=170L.h^{-1}; (E)=10%; (R)=50%; (Q_{RG})=50% e (C_{F0})=500mg.L^{-1}.....151
Figura 53: Evolução da degradação do fenol em função do tempo de operação. (Q_{GN})=4 $m^3.h^{-1}$; (Q_L)=170L.h^{-1}; (E)=10%; (R)=50%; (Q_{RG})=50% e (C_{F0})=500 mg.L^{-1}.....152
Figura 54: Evolução da conversão do COT em função do tempo de operação. (Q_{GN})= 4$m^3.h^{-1}$; (Q_L)=170L.h^{-1}; (E)=10%; (R)=50%; (Q_{RG})=50% e (C_{F0})=500 mg.L^{-1}. 153

Figura 55: Evolução da concentração da hidroquinona em função do tempo de operação. (Q_{GN})=4$m^3.h^{-1}$; (Q_L)=170 $L.h^{-1}$; (E)=10%; (R)=50%; (Q_{RG})=50% e (C_{F0})=500 $mg.L^{-1}$. 154
Figura 56: Evolução da concentração do catecol em função do tempo de operação. (Q_{GN})=4$m^3.h^{-1}$; (Q_L)=170$L.h^{-1}$; (E)=10%; (R)=50%; (Q_{RG})=50% e (C_{F0})=500 $mg.L^{-1}$.154
Figura 57: Evolução do pH do efluente em função do tempo de operação. (Q_L)=170$L.h^{-1}$; (Q_{RG})=50% e (C_{F0})=500 $mg.L^{-1}$. 156
Figura 58: (a) Evolução da concentração do fenol e **b)** da concentração de Intermediários formados (catecol, hidroquinona e para-benzoquinona) em função do tempo de operação. (Q_{GN})= 4 $m^3.h^{-1}$; (Q_L)=170 $L.h^{-1}$; (E)=10%; (Q_{RG})=50; (C_{F0})=500 $mg.L^{-1}$ e (R)=50%. 157
Figura 59: a) Evolução da concentração do fenol e **b)** da concentração de Intermediários formados (catecol, hidroquinona e para-benzoquinona) em função do tempo de operação. (Q_{GN})= 4 $m^3.h^{-1}$; (Q_L)=170$L.h^{-1}$; (E)=10%; (Q_{RG})=50% (C_{F0})=500$mg.L^{-1}$ e (R)=75%. 158
Figura 60: a) Evolução da concentração do fenol **b)** e da concentração de Intermediários formados (catecol, hidroquinona e para-benzoquinona) em função do tempo de operação. (Q_{GN})= 4 $m^3.h^{-1}$; (Q_L)=170 $L.h^{-1}$; (E)=10%; (Q_{RG})=50%; (C_{F0})=500 $mg.L^{-1}$ e (R)=100%. 158
Figura 61: Evolução da degradação do fenol em função do tempo de operação. (Q_L)=170 $L.h^{-1}$; (Q_{RG})=50% e (C_{F0})=500 $mg.L^{-1}$. 159
Figura 62: Evolução da conversão do COT em função do tempo de operação. (Q_L)= 170 $L.h^{-1}$; (Q_{RG})=50% e (C_{F0})=500 $mg.L^{-1}$. 160
Figura 63: Gráfico de Pareto em função dos valores da estatística t. 163
Figura 64: Valores observados *versus* valores preditos pelo modelo para a resposta da taxa de evaporação da fase líquida. 165
Figura 65: Superfícies de reposta e curvas de contorno para a taxa de evaporação. (Q_{GN})=2, 3 e 4 $m^3.h^{-1}$ e (Q_L)=170$L.h^{-1}$. 167
Figura 66: Gráfico de Pareto em função dos valores da estatística t. 170
Figura 67: Valores observados versus valores preditos pelo modelo para a resposta da temperatura da fase líquida. 171
Figura 68: Superfícies de reposta e curvas de contorno para a variação da temperatura da fase líquida. (Q_{GN})=2, 3 e 4 $m^3.h^{-1}$ e (Q_L)=170 $L.h^{-1}$. 173
Figura 69: Gráfico de Pareto em função dos valores da estatística t. 177

Figura 70: Valores observados versus valores preditos pelo modelo para a resposta da degradação do fenol. 178
Figura 71: Superfície de reposta e **c**urva de contorno para a variação da degradação de fenol. (Q_{GN})= 4 $m^3.h^{-1}$, (E)= 10%, (Q_{RG})= 100% e (Q_L)=170 $L.h^{-1}$. .. 180
Figura 72: Gráfico de Pareto em função dos valores da estatística t. 182
Figura 73: Valores observados versus valores preditos pelo modelo para a resposta da conversão do COT. 183
Figura 74: Superfície de reposta e **c**urva de contorno para a variação da conversão de COT. (Q_{GN})= 4 $m^3.h^{-1}$, (E)= 10%, (Q_{RG})= 100% e (Q_L)= 170 $L.h^{-1}$. 185
Figura 75: Comparação entre os valores calculados e experimentais da variável de saída (taxa de evaporação do líquido) para a RNA com N_E = 4 e Ni = 1000. 188
Figura 76: Comparação entre os valores calculados e experimentais da variável de saída (temperatura do líquido) para a RNA com N_E = 4 e Ni = 1000. 188
Figura 77: resíduos obtidos entre os dados calculados em função dos dados experimentais, para o conjunto (aprendizado, teste e validação) referentes à taxa de evaporação do líquido, com N_E= 4. 189
Figura 78: resíduos obtidos entre os dados calculados em função dos dados experimentais, para o conjunto (aprendizado, teste e validação) referentes à temperatura do líquido, com N_E = 4..... 190
Figura 79: Superfície de resposta para a variação da taxa de evaporação em função do gás natural e do tempo. 191
Figura 80: Superfície de resposta para a variação da taxa de evaporação em função do excesso de ar e do tempo. 191
Figura 81: Superfície de resposta para a variação da taxa de evaporação em função da taxa de reciclagem dos gases e do tempo. 192
Figura 82: Superfície de resposta para a variação da temperatura em função do gás natural e do tempo. 194
Figura 83: Superfície de resposta para a variação da temperatura do líquido em função do excesso de ar e do tempo. 194
Figura 84: Superfície de resposta para a variação da temperatura do líquido em função da taxa de reciclagem dos gases e do tempo. 195
Figura 85: Comparação entre os valores calculados e experimentais da variável de saída (degradação do fenol) para a RNA com N_E = 6 e Ni = 1000..... 200

Figura 86: Comparação entre os valores calculados e experimentais da variável de saída (conversão do COT) para a RNA com N_E = 6 e Ni = 1000. 200
Figura 87: Comparação entre os valores calculados e experimentais da variável de saída (velocidade temporal) para a RNA com N_E = 4 e Ni = 1000. 201
Figura 88: Desvios obtidos para o conjunto de dados do aprendizado, teste e validação da RNA, para a degradação do fenol com N_E = 6. 202
Figura 89: Desvios obtidos para o conjunto de dados do aprendizado, teste e validação da RNA, para a conversão do COT com N_E = 6. 202
Figura 90: Desvios obtidos para o conjunto de dados do aprendizado, teste e validação da RNA, para a velocidade temporal de degradação do fenol (-dC/dt) com N_E = 4. 203
Figura 91: Superfície de resposta para a degradação do fenol em função da concentração inicial de fenol e do tempo. 204
Figura 92: Superfície de resposta para a degradação de fenol em função da razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio e do tempo. 205
Figura 93: Superfície de resposta para a conversão de COT em função da concentração inicial de fenol e do tempo. 206
Figura 94: Superfície de resposta para a conversão de COT em função da razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio e do tempo. 207
Figura 95: Superfície de resposta para a velocidade temporal da degradação de fenol em função da concentração inicial de fenol e do tempo. 208
Figura 96: Superfície de resposta para a velocidade temporal da degradação de fenol em função da razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio e do tempo. 209
Figura 97: Princípio da tecnologia “DiCTT”. 262

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Os principais poluentes fenólicos mais detectados nos efluentes. 30
Tabela 2: Propriedades físicas e químicas do fenol. 31
Tabela 3: Teores máximos de fenóis totais aceitáveis conforme o tipo de água. 34
Tabela 4: Processos utilizados no tratamento de águas residuais industriais. 35
Tabela 5: Classificação dos POA de acordo com os tipos de agentes oxidantes 40
Tabela 6: Comparativo entre o processo DiCTT e as principais tecnologias concorrentes..... 46
Tabela 7: Dados cinéticos em diversos estudos de processo não catalítico da oxidação úmida do fenol. 59
Tabela 8: A evolução de um estudo empírico. 76
Tabela 9: Planejamento experimental com dois níveis e três fatores (2^3) com suas metades..... 78
Tabela 10: Valores definidos de α para determinados níveis k. 86
Tabela 11: Valores codificados de um DCCR com um fatorial "2^3". 87
Tabela 12: Instrumentação do sistema de medição do processo. 97
Tabela 13: Valores do planejamento experimental utilizados para três fatores no DCCR. 106
Tabela 14: Valores experimentais para três fatores (2^3) no DCCR. 107
Tabela 15: Valores experimentais utilizados para um fatorial completo (3^2)..... 108
Tabela 16: Valores experimentais para três fatoriais completos (3^2). 108
Tabela 17: Especificação dos produtos (fenol, hidroquinona, catecol e para-benzoquinona)..... 112
Tabela 18: Parâmetros operacionais da unidade de tratamento de efluentes líquidos para o estudo da influência da vazão de efluente líquido..... 121
Tabela 19: Parâmetros operacionais da unidade de tratamento de efluentes líquidos para o estudo da influência da concentração inicial de fenol. 126
Tabela 20: Parâmetros operacionais da unidade de tratamento de efluentes líquidos para o estudo da influência da taxa de reciclagem dos gases de combustão..... 131
Tabela 21: Valor da média das áreas, desvio padrão e teste de Grubb´s para o fenol, na menor faixa de trabalho estudada. 136

Tabela 22: Valor da média das áreas, desvio padrão e teste de Grubb´s para o fenol, na maior faixa de trabalho estudada. 137
Tabela 23: Valor da média das áreas, desvio padrão e teste de Grubb´s para a hidroquinona, para a menor faixa de trabalho estudada. 138
Tabela 24: Valor da média das áreas, desvio padrão e teste de Grubb´s para a hidroquinona, para a maior faixa de trabalho estudada. 138
Tabela 25: Valor da média das áreas, desvio padrão e teste de Grubb´s para o catecol, na menor faixa de trabalho estudada. 139
Tabela 26: Valor da média das áreas, desvio padrão e teste de Grubb´s para o catecol, para a maior faixa de trabalho estudada. 139
Tabela 27: Valor da média das áreas, desvio padrão e teste de Grubb´s para a para-benzoquinona, para o menor nível de trabalho estudado. 140
Tabela 28: Valor da média das áreas, desvio padrão e teste de Grubb´s para a para-benzoquinona, para o maior nível de trabalho estudado. 140
Tabela 29: Valores obtidos do coeficiente de variância dos compostos orgânicos, para a menor faixa de trabalho estudada. 148
Tabela 30: Valores obtidos do coeficiente de variância dos compostos orgânicos, para a maior faixa de trabalho estudada. 148
Tabela 31: Resultados das recuperações médias com desvio padrão, respectivamente em termo da concentração do fenol, hidroquinona, catecol e para-benzoquinona. 149
Tabela 32: Limites de quantificação da curva analítica referentes aos compostos orgânicos. 150
Tabela 33: Limites de detecção da curva analítica referentes aos compostos orgânicos. 150
Tabela 34: Características operacionais da unidade de tratamento de efluentes líquidos para o estudo da influência da razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio. 155
Tabela 35: Análise de variância (ANOVA) para a taxa de evaporação (fase líquida) 162
Tabela 36: Estimativas por ponto, intervalo e teste de hipóteses para os efeitos 163
Tabela 37: Coeficientes de regressão para a resposta da taxa de evaporação da fase líquida. 164
Tabela 38: Análise de variância (ANOVA) para a temperatura (fase líquida). 169

Tabela 39: Estimativas por ponto, intervalo e teste de hipóteses para os efeitos... 169
Tabela 40: Coeficientes de regressão para a resposta da temperatura da fase líquida. 170
Tabela 41: Análise de variância (ANOVA) para a degradação do fenol na fase líquida. 175
Tabela 42: Estimativas por ponto, intervalo e teste de hipóteses para os efeitos... 176
Tabela 43: Coeficientes de regressão para a resposta da degradação do fenol. ... 177
Tabela 44: Análise de variância (ANOVA) para a conversão do COT na fase líquida..... 181
Tabela 45: Estimativas por ponto, intervalo e teste de hipóteses para os efeitos... 181
Tabela 46: Coeficientes de regressão para a resposta da conversão do COT. 183
Tabela 47: Valores dos pesos entre as camadas de entrada e saída, W_1, e entre as camadas oculta e de saída, W_2, para a taxa de evaporação (TE) e temperatura (T) da fase líquida. 187
Tabela 48: Valores dos pesos entre as camadas de entrada e saída, W_1, e entre as camadas oculta e de saída, W_2, para a degradação do fenol (DF) e conversão do carbono orgânico total (COT) na fase líquida. 198
Tabela 49: Valores dos pesos entre as camadas de entrada e saída, W_1, e entre as camadas oculta e de saída, W_2, para o perfil de velocidade temporal (-dC/dt) na fase líquida. 198

LISTA DE SÍMBOLOS

C_{F0} - Concentração inicial de fenol

C_F - Concentração do fenol no efluente líquido no ponto de amostragem

C_{FV} - Concentração do fenol do condensado no determinado instante

COT_0 - Carbono Orgânico Total Inicial

COT_v - Carbono Orgânico Total do Condensado

COT_B - Carbono Orgânico Total do Branco

E_a - Energia de Ativação

F_G - Vazão Mássica de Ar Seco

F_{ox} - Fonte de Oxidação;

G_L - Graus de Liberdade;

N_E - Número de Neurônios na Camada Escondida

N_i - Número de Interações

P - Potência dissipada do queimador

P_a - Pressão do Ar

P_t - Pressão Total

P_{pc} - Pressão Parcial de Oxigênio;

Q_{exa} - Vazão dos Gases de Exaustão

Q_{RG} - Taxa de Reciclagem dos Resíduos Térmicos Gasosos

Q_{GN} - Vazão Volumétrica do Gás Natural

Q_L - Vazão Volumétrica do Efluente Líquido

R - Razão Molar Estequiométrica Fenol/ Peróxido de Hidrogênio

t - Tempo Reacional

T - Temperatura

TE - Taxa de Evaporação

SUMÁRIO

ABSTRACT.....9

LISTA DE FIGURAS.....10

LISTA DE TABELAS.....16

LISTA DE SÍMBOLOS.....19

1 INTRODUÇÃO.....24

2 REVISÃO DE LITERATURA.....30

2.1 CONTAMINAÇÃO POR COMPOSTOS ORGÂNICOS FENÓLICOS.....30

2.2 PRINCIPAIS PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS..... 34

2.2.1 Processos Físicos 37
2.2.2 Processos Biológicos.....38
2.2.3 Processos Químicos.....38
2.2.3.a Processos Homogêneos.....39
2.2.3.b Processos Heterogêneos.....42

2.3 TRATAMENTO TÉRMICO POR CONTATO DIRETO (DICTT).....45

2.4 MECANISMOS DE OXIDAÇÃO DO FENOL VIA RADICAIS LIVRES NAS REAÇÕES INTERMEDIÁRIAS.....47

2.4.1 Influência de Alguns Parâmetros Envolvidos nos Processos de Degradação do Fenol 55
2.4.1.a Reações do Radical Hidroxila.....54
2.4.1.b Influência do pH.....56
2.4.1.c Influências de Pressão e Temperatura.....57

2.5 MÉTODOS ANALÍTICOS……60

2.5.1 Determinação do Carbono Orgânico Total 60
2.5.2 Análises Cromatográficas.....61
2.5.2.aCromatografia Líquida de Alta Eficiência.....61
2.5.3 Teste de Validação da Metodologia Analítica.....62
2.5.3.a Estimativa Empregada para a Validação dos Métodos Analíticos.....62

2.6 COMBUSTÃO.....68

2.6.1 Propriedades da Chama.....70
2.6.1.a Chama Pré-Misturada.....70
2.6.1.b Chama não Pré-Misturada.....70
2.6.1.c Chama Parcialmente Pré-Misturada.....71
2.6.2 Avaliação do Excesso de Ar/Razão Equivalente 72
2.6.3 Limites de Flamabilidade do Gás Natural 74

2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....75

2.7.1 Planejamento Experimental 75
2.7.2 Planejamento Fatorial Completo 76
2.7.3 Planejamento Fatorial Fracionário 77
2.7.4 Métodos dos Mínimos Quadrados 79
2.7.5 Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) e Curva de Contorno 81
2.7.6 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 82
2.7.6.a Adição de Pontos Centrais 83
2.7.6.b Adição de Pontos Axiais 84

2.8 MODELAGEM POR REDES NEURAIS ARTIFICIAIS 88

2.8.1 Redes Biológicas 88
2.8.2 Redes Neurais Artificiais 89
2.8.2.a Funções de Ativação 89
2.8.2. Arquitetura de uma Rede Neural MLP 91

3 MATERIAL E MÉTODOS 95

3.1 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL E PROCEDIMENTO OPERACIONAL 95

3.2 MODOS OPERACIONAIS ADOTADOS 101

3.2.1 Modo Operacional 1 (MO1) 101
3.2.2 Modo Operacional 2 (MO2) 103

3.3 ENSAIOS EXPERIMENTAIS REALIZADOS 104

3.3.1 Testes Preliminares: Primeira e Segunda Etapa 104
3.3.2 Testes Efetivos: Terceira e Quarta Etapa 105

3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS EMPREGADOS 109

3.4.1 Determinação do Carbono Orgânico Total 109
3.4.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência 110
3.4.2.a Validação da Metodologia para Análise CLAE 111

3.5 DEFINIÇÕES DE PARÂMETROS OPERACIONAIS E GRANDEZAS CALCULADAS 115

3.5.1 Parâmetros Operacionais 115
3.5.2 Grandezas Calculadas 117

3.6 MODELAGEM DO PROCESSO VIA REDES NEURAIS ARTIFICIAIS 118

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 120

4.1 TESTES PRELIMINARES DA PRIMEIRA ETAPA 120

4.1.1 Efeito da Vazão de Efluente Líquido 120
4.1.2 Efeito da concentração inicial de fenol 126
4.1.3 Efeito da Taxa de Reciclagem dos Gases de Combustão 131

4.2 TESTES PRELIMINARES DA SEGUNDA ETAPA 135

4.2.1 Validação da Metodologia: Análise por CLAE 135
4.2.1.a Detecção de Fenol, Hidroquinona, Catecol e para-Benzoquinona nas Análises por CLAE 134

4.2.1.b Análise de Linearidade.....139
4.2.1.c Análise de Precisão.....147
4.2.1.d Análise de Exatidão.....148
4.2.1.e Limite de Quantificação e Limite de Detecção.....148
4.2.2 Efeito do Modo Operatório do Processo.....150
4.2.3 Efeito da Razão Molar Estequiométrica Fenol/Peróxido de Hidrogênio 155

4.3 TESTES EXPERIMENTAIS DA TERCEIRA ETAPA.....161

4.3.1 Estudo da Taxa de Evaporação da Fase Líquida.....161
4.3.2 Estudo da Temperatura na Fase Líquida 168

4.4 TESTES EXPERIMENTAIS DA QUARTA ETAPA.....174

4.4.1 Efeito da Razão Molar Estequiométrica Fenol/Peróxido de Hidrogênio e da Concentração Inicial de Fenol sobre a Degradação do Fenol 175
4.4.2 Estudo do Efeito da Razão Molar Estequiométrica Fenol/Peróxido de Hidrogênio e da Concentração Inicial de Fenol sobre a Conversão do COT.....180

4.5 MODELAGEM DO PROCESSO DiCTT POR REDES NEURAIS ARTIFICIAIS..... 185

4.5.1 Modelagem da Terceira Etapa 185
4.5.2 Modelagem da Quarta Etapa.....196

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 211

5.1. CONCLUSÕES…….. 211

5.1.1. Testes Preliminares da Primeira Etapa 211
5.1.2 Testes Preliminares da Segunda Etapa 214
5.1.3 Testes Experimentais da Terceira Etapa.....217
5.1.4 Testes Experimentais da Quarta Etapa.....218
5.1.5 Modelagem do processo via de redes neurais artificiais 219

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....221

REFERÊNCIAS.....224

APÊNDICES 234

ANEXOS 270

Capítulo 1:

Introdução

1 INTRODUÇÃO

Substâncias orgânicas perigosas, tais como o fenol e intermediários aromáticos, dentre outros componentes orgânicos halogenados ou voláteis, frequentemente contaminam as correntes de efluentes industriais (BRANDÃO *et al*., 2011). A toxicidade destes compostos na água tem tido bastante relevância, devido às suas concentrações que, em níveis de $mg.L^{-1}$, podem afetar o meio ambiente aquático com consequências nefastas para a flora e a fauna. Assim, os diversos compostos aromáticos presentes devem ser identificados e monitorados constantemente. Portanto, há necessidade de restabelecer as áreas contaminadas com esses compostos orgânicos e evitar novas contaminações do meio ambiente.

Nestas últimas décadas, a pressão da opinião pública fez com que os governantes de diferentes países estabelecessem legislações ambientais e padrões de qualidade que restringissem os níveis de concentração dos poluentes em efluentes industriais rejeitados no meio ambiente. Assim, sugeriram demandas para a definição de estratégias a fim de melhorar os processos já existentes e desenvolver tecnologias limpas. Com estas atuações, pretendem-se buscar soluções para os referidos problemas estabelecidos e se antecipar com relação às novas fontes poluidoras (BRITO; RANGEL, 2008). Contudo, tem-se notado uma tendência crescente por parte das empresas em buscar alternativas que levem a soluções no que diz respeito ao destino dos inevitáveis contaminantes gerados nos seus processos de produção. A remoção de poluentes orgânicos do meio ambiente tem sido um grande desafio tecnológico, pois, inúmeras vezes, tecnologias de tratamentos convencionais não são capazes de solucionar o problema de forma eficiente. Por este motivo tem crescido tanto a busca por tecnologias efetivas para destruí-los (RODRIGUES *et al*., 2010).

Existem vários processos empregados no tratamento de efluentes líquidos industriais que podem ser divididos em três principais grupos: biológico, químico e físico. Uma combinação desses processos é geralmente usada. A eficiência do processo biológico em destruir substâncias orgânicas pode chegar a 97%. Porém, certos fatores como a concentração da matéria orgânica e a temperatura podem afetar adversamente a eficiência de tais processos (PINTAR; LEVEC, 1992). Uma alternativa ao tratamento biológico é a incineração, todavia seu uso se encontra

limitado quando a demanda química de oxigênio é baixa, abaixo de 200 $g.L^{-1}$, devido à quantidade de energia requerida (KOLACZKOWSKI *et al*., 1997). Os processos físicos apresentam desvantagens com relação à seletividade no tratamento de efluentes líquidos e requerem estocagem e disposição dos contaminantes removidos. Os processos químicos são frequentemente limitados com respeito ao volume de líquido a ser tratado.

Um recentemente tratamento abordado é apresentado nessa pesquisa. Trata-se de um Processo Oxidativo Avançado (POA) não convencional, denominado de Tratamento Térmico por Contato Direto – DiCTT, o qual está sendo desenvolvido no Departamento de Engenharia Química da UFPE. Esta tecnologia se caracteriza como um processo de despoluição eficiente sem possuir, entanto, as desvantagens dos processos normalmente usados no tratamento de efluentes líquidos (BENALI *et al*., 2000). O conceito original dessa tecnologia é baseado no contato direto entre a corrente de líquido contaminado e a chama produzida por um combustor de gás natural contendo radicais livres (•OH, •H, $•CH_3$ e •CHO) para remover os poluentes orgânicos através do processo de oxidação termoquímica em fase aquosa (BENALI; GUY, 2007). Esta técnica tem como atrativo principal a utilização do gás natural como fonte energética, a capacidade demonstrada de oxidar os compostos fenólicos à baixas temperaturas e à pressão atmosférica, e a sua configuração que é extremamente compacta. Esta última possibilita a sua instalação vertical, favorecendo a aplicação desta tecnologia em plataformas de prospecção de petróleo do tipo *off-shore* onde o gás natural é disponível e o espaço físico é limitado.

Neste trabalho de pesquisa, foram desenvolvidas quatro etapas que envolvem ensaios experimentais da aplicação do processo DiCTT em uma planta semi-industrial avaliando: a oxidação termoquímica do fenol e dos respectivos intermediários aromáticos do fenol (principalmente, catecol, hidroquinona, e para-benzoquinona); a capacidade do processo na degradação do fenol, a formação de ácidos e a mineralização do composto orgânico, através do monitoramento das concentrações do fenol, catecol, hidroquinona e para-benzoquinona por Cromatografia em fase Líquida de Alta Eficiência (CLAE), do potencial hidrogeniônico usando um pH-metro e do teor de Carbono Orgânico Total (COT) com um analisador COT, respectivamente.

Experimentos preliminares da primeira e da segunda etapa foram realizados para quantificar as capacidades do processo DiCTT no tratamento de efluentes fenólicos, bem como definir as variáveis e os possíveis níveis a serem implementados no planejamento experimental fatorial na terceira e na quarta etapa da pesquisa.

A primeira etapa trata de um estudo preliminar mais difundido e usual de uma variável por vez, onde uma das variáveis foi estuda em diferentes condições e as demais foram fixadas. A fim de avaliar os efeitos da vazão de efluente líquido, da concentração inicial de fenol e da taxa de reciclagem dos resíduos térmicos gasosos sobre as capacidades de tratamento do fenol pelo processo DiCTT, manteve-se fixo a vazão do gás natural em 4 $m^3.h^{-1}$ ou potência dissipada do queimador de 38,6 kW, o excesso de ar em 40% e a razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio em 50%.

A segunda etapa preliminar teve continuidade no desenvolvimento desses trabalhos avaliando o efeito da razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio sobre as performances do processo DiCTT no tratamento do poluente aromático, mantendo-se constantes a vazão do gás natural em 4 $m^3.h^{-1}$, o excesso de ar em 10%, a taxa de reciclagem dos gases de combustão em 50%, a concentração inicial de fenol em 500 $mg.L^{-1}$ e a vazão de alimentação do efluente líquido em 170 $L.h^{-1}$.

Na terceira etapa deste trabalho de pesquisa, foi efetuado um planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com um fatorial (2^3), pois englobam diversas combinações entre os dois níveis a partir dos seus três fatores utilizando o menor número possível de medidas e analisando todo o espaço experimental, a fim de se obter as condições operacionais ótimas, nas faixas de estudo de variação dos referidos parâmetros, considerando uma taxa de evaporação da fase aquosa baixa (inferior 12%) e uma temperatura de efluente líquido de aproximadamente 75-79^{0}C. Os três fatores (k) usados no planejamento DCCR foram os seguintes: vazão de gás natural, excesso de ar e taxa de reciclagem dos resíduos gasosos térmicos no aquecimento da fase líquida de alimentação do reator. A fase líquida foi constituída de água tratada da Companhia Pernambucana de Saneamento (COMPESA) e a sua vazão volumétrica foi de 170 $L.h^{-1}$.

Na quarta e última etapa, foram abordados ensaios experimentais com um planejamento do tipo fatorial completo (3^2) com duplicatas nos ensaios incluindo 4 repetições no ponto central, a fim de se obter as condições operacionais ótimas, nas faixas estudadas, no que se refere à degradação do composto fenólico e a conversão do COT pelo processo DiCTT, analisando o efeito dos parâmetros operacionais seguintes: a concentração inicial de fenol e a razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio, sendo a vazão do gás natural ou potência dissipada pelo queimador, o excesso do ar e a taxa de reciclagem dos gases de combustão fixos aos valores decorrentes da otimização da etapa 3.

Tendo em vista que mesmo modelos matemáticos complexos não conseguem descrever de forma satisfatória determinados tipos de processos e que a complexidade que alguns mecanismos reacionais apresentam para a elaboração de modelos fenomenológicos, devido a não seletividade do radical hidroxila, por exemplo, se torna bastante relevante o uso, nestas condições, de Redes Neurais Artificiais (RNAs). As RNAs surgiram como uma ferramenta opcional que pode ser aplicada para a modelagem e otimização complexa de processos industriais e que tem sido de grande interesse dentro da engenharia química (NASCIMENTO *et al*., 1998, 2000). Entretanto, as RNAs precisam ser treinadas com um conjunto de dados apropriados, a fim de tentar modelar a rede de neurônios e solucionar a complexidade de obtenção de modelos fenomenológicos. As RNAs ajustam-se para gerar as respostas apropriadas a partir de um conjunto de entradas. Para a modelagem do processo DiCTT, foi empregado na terceira e quarta etapa a RNA com o software "*STATISTICA* versão 8.0" e módulo "Neural Networks".

O presente manuscrito envolve a estrutura organizacional seguinte:

- O capítulo 1 trata de uma introdução ao tema de pesquisa desenvolvido com os objetivos a serem alcançados;

- O capítulo 2 descreve a revisão da literatura realizada ao longo deste trabalho de pesquisa;

- O capítulo 3 resume os materiais e métodos empregados nas investigações efetuadas;

- O capítulo 4 envolve a descrição dos resultados obtidos da execução dos ensaios experimentais e com às suas respectivas interpretações e discussões, como

também a modelagem via RNAs do processo DiCTT aplicado no tratamento de efluentes fenólicos;

- O capítulo 5 lista as conclusões alcançadas ao longo do desenvolvimento desta pesquisa e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2:

Revisão da Literatura

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CONTAMINAÇÃO POR COMPOSTOS ORGÂNICOS FENÓLICOS

Os efluentes de plantas industriais frequentemente apresentam elevados teores de compostos orgânicos fenólicos que são substâncias nocivas à saúde humana e ao meio ambiente, como também contém metais (*principalmente,* Sb, Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Ni, Hg) e outras espécies, tais como cianeto (CN^-), benzeno e clorofórmio (KOJIMA *et al*., 1995; WEICZOREK *et al*., 2005; RODRIGUES *et al*., 2010).

As principais fontes de tais correntes residuais são: refinarias de petróleo e plantas petroquímicas, gaseificadores de coque, produção de papel e celulose, fármacos, indústrias de alimento, minerais, plásticos, metais, e plantas químicas. Os compostos fenólicos mais frequentemente detectados nesses efluentes são apresentados na Tabela 1 (RODRIGUES *et al.*, 2010).

Tabela 1: Os principais poluentes fenólicos mais detectados nos efluentes.

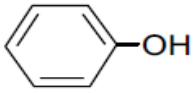
Grupo	Compostos fenólicos
Fenol	Fenol
Cloro-fenóis	2-cloro-fenol; 2,4-dicloro-fenol; 2,6-dicloro-fenol; 2,4,5-tricloro-fenol; 2,4,6-tricloro-fenol; 2,3,4,5-tetracloro-fenol; 2,3,4,6-tetracloro-fenol; 2,3,5,6-tetracloro-fenol; pentacloro-fenol
Cresóis	2-metil-fenol; 3-metil-fenol; 4-metil-fenol; 2,4-dimetil-fenol
Nitro-fenóis	2-nitro-fenol; 4-nitro-fenol; 2,4-dinitro-fenol
Outros	4-cloro-3-metil-fenol; 2-metil-4,6-dinitro-fenol; 2-ciclo-exil-4,6-dinitro-fenol; 2-*sec*-butil-4,6-dinitro-fenol (Dinoseb)

Fonte: Rodrigues *et al*. (2010)

Os fenóis são compostos derivados dos hidrocarbonetos aromáticos, através da substituição de átomos de hidrogênio por hidroxilas. Apresentam estado físico geralmente sólido e são obtidos a partir da destilação do alcatrão da hulha e do aquecimento dos cloro-benzeno com água (ARAÚJO, 2003). Os fenóis podem ser

classificados de acordo com o número de hidroxilas em: monofenóis, difenóis e trifenóis. O fenol é menos volátil que a água e moderadamente solúvel na mesma, uma vez que o sistema fenol-água forma um azeótropo a 9,2% em massa de fenol (HACKBART**,** 2007). A Tabela 2 apresenta as propriedades físicas e químicas do fenol (EPA, 2011).

Tabela 2: Propriedades físicas e químicas do fenol (adaptada de EPA, 2011).

Características	**Propriedades**
Sinônimo (s)	Benzenol, hidroxibenzeno, monofenol, oxibenzeno, álcool fenil, fenil hidrato, hidróxido de fenil
Registro de Nome Comercial	Ácido Carbólico, ácido fênico, álcool fênico
Ponto de fusão, ^{0}C	43
Ponto de ebulição, ^{0}C	181,8
Pressão de vapor, a 25 ^{0}C	0,3513 atm
Densidade, a 20 ^{0}C relativo á densidade da H_2O a 4 ^{0}C	1,0576
Ponto de inflamação	85 ^{0}C
Solubilidade em água, a 25 ^{0}C em g.L^{-1}	87
Limiar de odor	0,047 mg.L^{-1} resposta de 100% 0,006 mg.L^{-1} - sensível
Massa molar, g.mol^{-1}	94,12
Fórmula empírica	C_6H_6O
Estrutura química	

Sublinha-se que a solubilidade dos fenóis em soluções alcalinas é muito grande. Em relação à sua acidez, pode-se considerar que são mais ácidos que os álcoois, em razão do caráter da hidroxila presente neste composto. Em meio aquoso

essas moléculas se desintegram e dão origem à ionização que deixa a solução com acidez elevada.

Vale ressaltar que os fenóis apresentam propriedades antissépticas que se explicam pela ação bactericida e atualmente são usados compostos fenólicos como espadol, creolina, e lisol, os quais são desinfetantes devido ao mecanismo que possuem de coagularem proteínas de microrganismos. O fenol também é utilizado na produção de polímeros (baquelite), de ácido pícrico e seus derivados (explosivos e medicamentos contra queimaduras), de indicadores (fenolftaleína), de corantes, resinas e ácido salicílico (ARAÚJO, 2003).

Os compostos fenólicos são prejudiciais à saúde humana, podendo provocar necrose, problemas digestivos, danos ao fígado e aos rins (CHEN *et al*., 2004; TOR *et al*., 2006). Quando presentes em água potável, os fenóis podem causar sérios problemas de saúde pública, podendo também provocar a morte de peixes, mesmo em concentrações na faixa de 1 $mg.L^{-1}$. Em concentrações inferiores a 1 $mg.L^{-1}$, são também tóxicos a outras espécies biológicas e destroem o ambiente aquático (MISHRA *et al*., 1995).

O fenol apresenta um sabor identificável na água, mesmo em concentrações baixas de 0,002 $mg.L^{-1}$. Com um tempo de exposição em torno de 4 dias e concentrações variando entre 10 e 100 $mg.L^{-1}$, são letais para muitas vidas aquáticas. O fenol pode ser detectado em concentrações de apenas 40 $\mu g.L^{-1}$ no ar e cerca de 1-8 $mg.L^{-1}$ em água (ATSDR, 2006). A presença dos contaminantes fenólicos em doses subletais afeta o sistema nervoso e circulatório, com redução do crescimento de células sanguíneas (ZHOU; FANG, 1997; GUERRA, 2001). Fenóis que têm estruturas mais complexas se mostraram mais tóxicos ainda que o próprio fenol, como exemplo, os cresóis, clorofenóis e resorcinol (GUERRA, 2001).

Os vapores do fenol quando inalados através das vias respiratórias, provoca dispnéia (dificuldade de respirar), tosse e são bastante corrosivos para os tecidos. Quando a exposição a concentrações são elevadas provoca taquipnéia, broncopneumonia, bronquite, edema pulmonar e parada respiratória. No sistema nervoso central surge inicialmente excitação, e logo em seguida, depressão, o que ocasiona convulsões e inconsciência. O contato com a pele e as mucosas produz irritação, queimaduras, inflamação e descoloração. Também pode provocar desde

um eritema até necrose e gangrena nos tecidos, dependendo do tempo de contato e da concentração das soluções (GUERRA, 2001).

O fenol quando em contato com os olhos, pode provocar possíveis lesões permanentes na exposição a elevadas concentrações, inchaço da conjuntiva, á córnea torna-se branca e muito dolorida, podendo ocorrer perda de visão. A ingestão do fenol provoca queimaduras intensas na boca e na garganta, dor abdominal acentuada, cianose (extremidades arroxeadas), fraqueza muscular e coma. Podem ser observados palidez, suor frio, convulsão, tremores e contrações musculares. A morte pode advir por parada respiratória (GUERRA, 2001).

Pela sua potencialidade em causar danos ao meio ambiente e a saúde humana, fez com que alguns fenóis apresentem um lugar de destaque entre os contaminantes prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA). De acordo com a Portaria n° 2914/GM do Ministério da Saúde, de 2011, foi imposto o limite máximo de 0,2 $mg.L^{-1}$ para 2,4,6-Triclorofenol em água potável. A resolução CEPRAM 2113, em 1999, estabelece o limite de concentração de fenóis no efluente final, a concentração de 10 $mg.L^{-1}$, após ser liberado pelas indústrias no meio ambiente. A legislação através da resolução n° 430, publicada em 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece como valor máximo para a presença de substâncias orgânicas em efluentes, tais como, clorofórmio, dicloroeteno, tetracloreto de carbono e tricloroeteno o limite de 1 $mg.L^{-1}$, e para a presença de fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina) o limite máximo de 0,5 $mg.L^{-1}$.

A Tabela 3 apresenta a tolerância em relação à concentração de fenóis totais conforme o tipo de água, sendo a classificação “Tipo 1”, por exemplo, para águas doces e salobras, as quais são destinadas para o consumo humano quando devidamente tratadas. A legislação estabelece o limite para fenóis totais de 3 $\mu g.L^{-1}$ para este tipo de água. Entretanto, as águas que não são tratadas e que não podem ser destinadas nem para o consumo humano nem para uso direto, apresentam como requisito estabelecido pela legislação um teor máximo que varia entre 10 a 60 $\mu g.L^{-1}$ (RODRIGUES *et al*., 2010). De acordo com a Resolução 430 do CONAMA, de 13/5/2011, que segue as diretrizes ambientais descritas em: “Métodos Padrão para Análise de Água e Águas Residuais” (*Standard Methods for the Examination of*

Water and Wastewater, em inglês), todo efluente oriundo de qualquer fonte poluidora deverá ser lançado apenas em corpos de água com concentrações máximas de fenóis totais de 0,5 $mg.L^{-1}$.

Tabela 3: Teores máximos de fenóis totais aceitáveis conforme o tipo de água.

Tipos de água	**Descrição**	**Fenóis totais[a] ($mg.L^{-1}$)**
Doce-Classe 1	Abastecimento para o consumo humano, após tratamento simplificado; proteção de comunidades aquáticas; recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho, irrigação de hortaliças e frutas).	0,003
Doce-Classe 3	Abastecimento para o consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; pesca amadora; recreação de contato secundário.	0,01
Salina-Classe 3	Recreação de contato primário; proteção de comunidades aquáticas; aquicultura e pesca.	0,06
Salobra-Classe 1	Recreação de contato primário; proteção de comunidades aquáticas; aquicultura e pesca; abastecimento para o consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; irrigação de hortaliças e frutas; irrigação de parques, jardins, campos de esporte e lazer.	0,003

[a] substâncias que reagem com 4-aminoantipirina
Fonte: Rodrigues *et al*. (2010)

2.2 PRINCIPAIS PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS

As principais tecnologias convencionais empregadas na destruição de compostos orgânicos presentes em efluentes industriais são: processos físicos, biológicos e químicos, conforme representado na Tabela 4.

Tabela 4: Processos utilizados no tratamento de águas residuais industriais.

Métodos	Processos	Observações
Oxidação com Ozônio	Q	-Concentrações <500 $mg.L^{-1}$; depende da temperatura e do pH; instável e gás seletivo;
Separação com Carvão Ativado	F	-Caro, pré-tratamento para remoção de óleo, gordura e partículas suspensas; o carbono ativado deve ser regenerado;
Extração Líquido-líquido	F	-O solvente deve ser separado a partir do soluto (fenol); coluna de destilação;
Tratamento com Microorganismo	B	-Pode tratar até 1000 $mg.L^{-1}$; a eficiência do tratamento depende da natureza do efluente (produtos tóxicos) e da temperatura (>5^0C); sensitivo em concentrações variadas;
Oxidação com Permanganato de Potássio ($KMnO_4$)	Q	-Concentrações <200 $mg.L^{-1}$; oxidação na forma sólida; produção de borra;
Oxidação com dióxido de cloro (ClO_2)	Q	-Gás instável; deve ser suprido em excesso para evitar a formação de clorofenóis;
Oxidação com cloro (Cl_2)	Q	-Concentrações <200 $mg.L^{-1}$; formação de clorofenóis;
Oxidação com Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	Q	-O peróxido sozinho não é muito eficiente; usado para baixas concentrações;
Oxidação sulfito-oxigênio	Q	-Concentrações <500 $mg.L^{-1}$;
Oxidação Eletroquímica	Q	-Apenas em pequena escala; concentrações <200 $mg.L^{-1}$;
Oxidação Catalítica (H_2O_2 + Catalisador)	Q	-Depende do pH (3-4);
Foto-oxidação (H_2O_2/UV)	Q	-Depende do pH; baixa absorção de UV (254 nm); limitado pela formação de radicais hidroxilas;
Foto-oxidação (O_3/UV)	Q	-Usado principalmente para produtos tóxicos, bactéria e vírus. Limitado pela transferência a partir do ozônio na fase líquida;

Continua na próxima página...

Métodos	Processos	Observações
Vácuo-UV	Q	-Concentrações <100 $mg.L^{-1}$;
Foto-oxidação ($O_3/H_2O_2/UV$)	Q	-Mais eficaz para tratamento com UV; caro; complexo;
Irradiação gama (γ)	Q	-É menos eficiente sozinho; o oxigênio ou ozônio deve estar presente;
Separação com Carvão Ativado/ Tratamento Biológico	F, B	-Produção de borra; o carvão ativado deve ser restaurado e regenerado;
Incineração	Q	-Muito caro;
Oxidação com Peroxidase	Q	-Produção de borras; pode tratar pequenas quantidades; concentração de fenol até 30 000 $mg.L^{-1}$;
WAO	Q, B	-Altas pressões e temperaturas; caro;
Oxidação Catalítica (CuO)	Q	-Na pressão atmosférica o tratamento é lento; $t_{1/2}$ (tempo de meia-vida) =17h;
WAO + Catalisador	Q	-Altas pressões e temperaturas; a adição de um catalisador aumenta o custo e a complexidade do processo;
WAO ativado com H_2O_2	Q	-Eficiência do tratamento até 90% para uma concentração inicial de 2100 $mg.L^{-1}$; recomendado para um pós-tratamento;
Oxidação Supercrítica	Q	-Altas pressões e temperaturas; caro;
Eosinofil Peroxidase	F,Q	-Equipamento especial; muito caro; temperatura de aproximadamente 10.000^0C.

B: Biológico; Q: Químico; F: Físico.
Fonte: Benali e Guy (2007)

Uma combinação destes processos é geralmente usada. Contudo, surgem demandas para o desenvolvimento de tecnologias limpas, melhorias dos processos existentes e desenvolvimento de sistemas industriais, a fim de buscar soluções que permitam, não somente a remoção das substâncias contaminadas, mas a sua mineralização completa. A Figura 1 representa um esquema geral, dos principais

métodos de tratamento de efluentes industriais (FREIRE *et al*., 2000; BRANDÃO *et al*., 2010).

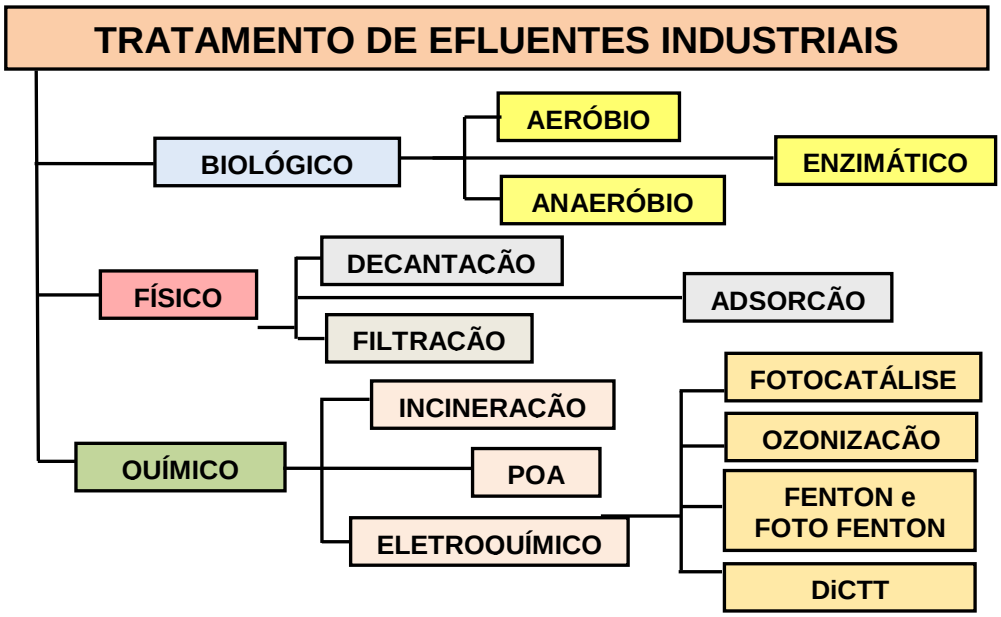


Figura 1: Esquema das principais classes de tratamento de efluentes.

2.2.1 Processos Físicos

Os processos físicos promovem a remoção das substâncias contaminantes presentes nos efluentes industriais, mas não as degradam ou eliminam apenas as transferem de fase (FREIRE *et al*., 2000). Estes processos são seletivos no tratamento de águas residuais, e requer estocagem dos contaminantes eliminados (BENALI; GUY, 2007). Durante a extração líquido-líquido, por exemplo, o tratamento de efluentes contendo concentrações de fenol superior a 1% torna-se bastante econômico e eficiente (LÁSZLÓ *et al*., 1997). Neste processo, ocorre a transferência do soluto de uma fase líquida para outra, sendo as duas fases líquidas imiscíveis. A extração deve ser conduzida a baixas temperaturas evitando a evaporação do efluente. Entretanto, nas águas residuais contaminadas com fenóis e que apresentam concentrações mais baixas de soluto, o custo operacional torna-se inviável, devido às utilidades requeridas, podendo dificultar a sua aplicação (WANKAT, 1988).

2.2.2 Processos Biológicos

Os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios e anaeróbios. Em processos aeróbios, tais como o lodo ativado, os microrganismos presentes utilizam o oxigênio molecular como aceptor de elétrons e levam a formação de CO_2 e H_2O. Nos processos anaeróbios o oxigênio molecular está ausente, portanto, utilizam algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio como aceptores de elétrons, conduzindo a formação de CO_2 e CH_4. A eficiência destes processos biológicos em destruir compostos orgânicos pode ser alta (90%-95%). Entretanto, certos fatores tais como: elevada concentração da matéria orgânica (500 $mg.L^{-1}$), baixa concentração (5 $mg.L^{-1}$) e baixa temperatura (10^{o}C), pode afetar a sua eficiência (BENALI; GUY, 2007). O tratamento biológico de esgoto doméstico é um exemplo do uso de microrganismos, que oxidam a matéria orgânica a um custo baixíssimo e apresenta alta eficiência quando comparado com outros processos (JARDIM; CANELA, 2004).

2.2.3 Processos Químicos

Existem inúmeras moléculas que apresentam baixa biodegradabilidade. Além disso, um efluente pode conter uma série de substâncias tóxicas aos microrganismos, o que inviabiliza este tipo de processo.

Os processos de oxidação química de compostos orgânicos possibilita a conversão destes compostos em CO_2 e H_2O na ausência de microrganismos. Os compostos originais podem ser parcialmente oxidados a substâncias biodegradáveis, tais como: alcoóis, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Estes processos podem aumentar a biodegradabilidade ou toxicidade de certos efluentes, sendo estes direcionados para outros tratamentos, como exemplo, o biológico (FREIRE *et al*., 2000).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se destacado nos últimos anos como uma tecnologia alternativa no tratamento de várias matrizes ambientais. A grande vantagem desses processos reside no fato de ser um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de uma fase para outra, como na separação com carvão ativo, filtração, injeção de vapor e

dessorção térmica, mas, degradados através de uma série de reações químicas (HIGARASHI *et al*., 2000). A eficiência desses POAs está relacionada a diversos fatores, sendo o principal, a qualidade do efluente a ser tratado (Figura 2) (CARDEÑA, 2009).

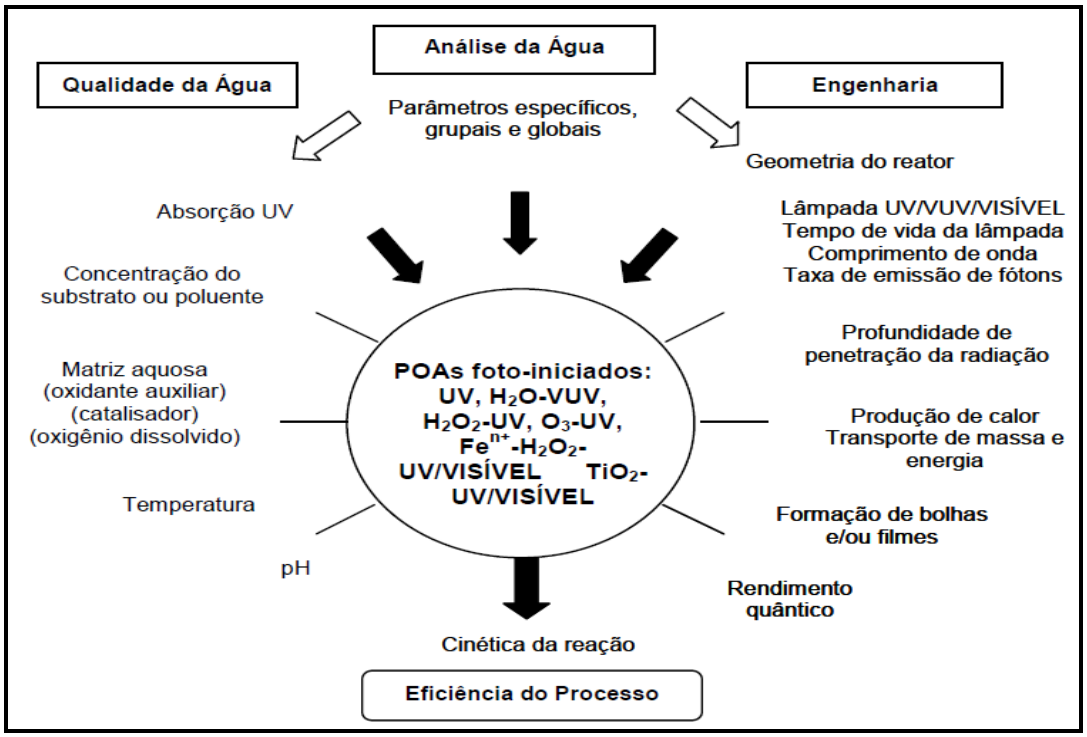


Figura 2: Fatores que influenciam a eficiência dos POAs (CARDEÑA, 2009).

Outra consideração relevante está na presença de elevadas concentrações de carbonato, bicarbonato e íon cloreto, os quais são responsáveis pela captura de (•OH) reduzindo a eficiência destes processos. Os POAs se baseiam na geração de radicais hidroxila (•OH), que possuem um alto poder oxidante, tempo de vida curto, e ataca as moléculas orgânicas, não seletivamente, mas com velocidade constante e na ordem de 10^6 até 10^9 $M^{-1}.s^{-1}$, podendo reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos (BIDGA, 1995; RODRIGUEZ *et al.,* 2003; AL-MONANI, 2003). Estes radicais podem atacar anéis aromáticos em posições ocupadas por grupo de halogênios, gerando fenóis substituídos (CHAPARRO, 2010). Na Tabela 5 observa-se uma classificação dos POAs que são os mais frequentemente relatados na literatura.

Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, com geração de radicais hidroxilas, com ou sem radiação ultravioleta. A seguir, são descritas as

principais características dos vários tipos de POA de um modo geral (CHAPARRO, 2010).

Tabela 5: Classificação dos POA de acordo com os tipos de agentes oxidantes (CHAPARRO, 2010).

TIPOS DE POA	CLASSIFICAÇÃO
Fotólise	- UV e UV/Vácuo
POA/O_3	- O_3/OH^-
POA/H_2O_2	- Fenton, Fotofenton, Electron-fenton e H_2O_2/UV
Fotocatálise	- Catalisador/UV
POA/Oxidação Hidrotérmica	-Água supercrítica, Ar Úmido e Peroxidação com ar úmido
POA/Alta Energia	-Ultrassom, Feixe de Elétrons e Oxidação Eletroquímica

2.2.3.a Processos Homogêneos

Os processos homogêneos ou pseudo-homogêneos caracterizam-se por ocorrerem numa única fase. Dentro desses processos, tem-se a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio e do reagente Fenton (H_2O_2 + Fe^{2+}) como geradores de radicais, na presença ou na ausência de luz.

- *Ozônio (O_3)*

O ozônio (O_3) atua como um poderoso agente oxidante no tratamento de efluentes orgânicos devido a sua oxidação. A sua reação com substâncias orgânicas apresenta duas etapas: (1) moléculas de compostos orgânicos são decompostas em ligações insaturadas devido à presença da molécula de ozônio; (2) substâncias orgânicas são oxidadas por radicais •OH (produtos da decomposição do ozônio em água). A formação de radicais •OH está descrita de acordo com as Equações (1) e (2) (WANG *et al*., 2010).

$$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2 \quad (1)$$

$$O_3 + HO_2^- \rightarrow \bullet OH + \bullet O_2^- + O_2 \quad (2)$$

Os processos que utilizam o ozônio têm sido bastante estudado para o tratamento de efluentes industriais e águas potáveis, uma vez que este tratamento, além de destruir as moléculas contaminantes, possui um alto poder de desinfecção, eliminando os microrganismos presentes, sejam estes patogênicos ou não.

O desempenho do método que utiliza ozônio também pode ser melhorado com a adição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), fazendo com que mais radicais sejam gerados. Porém, apresenta uma desvantagem que é a dificuldade de transferência de massa do ozônio gasoso para a fase líquida. Os radicais hidroxila são gerados pela decomposição do H_2O_2 oriundo da fotólise do ozônio segundo as reações apresentadas pelas Equações (3) e (4).

$$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (3)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 \bullet OH \quad (4)$$

- *Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)*

A água oxigenada é uma substância bastante versátil, podendo ser utilizada para as mais variadas finalidades, devido ao seu caráter seletivo sobre determinadas condições. O peróxido de hidrogênio pode ser utilizado para oxidar um determinado oxidante mesmo na presença de outro, ou ainda originar diferentes produtos de oxidação para uma mesma espécie oxidável. A utilização de H_2O_2 no tratamento de águas, esgotos e efluentes industriais é praticada a pelo menos 20 anos em países desenvolvidos (MATTOS *et al.,* 2003).

O H_2O_2 tem sido utilizado como agente oxidante para alguns compostos orgânicos, entretanto, quando utilizado sozinho não alcança bons resultados. Porém, torna-se um excelente oxidante quando associado à radiação ultravioleta e/ou um catalisador. Como desvantagens da utilização do H_2O_2, pode ser apontado o fato da taxa de oxidação química do poluente ser limitada pela taxa de formação dos

radicais hidroxila e ser dependente da matéria orgânica presente e da quantidade de oxidante adicionada ao sistema (MATTOS *et al.,* 2003).

- *Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)/Ultravioleta(UV)*

Segundo Marmitt *et al*. (2010), o mecanismo de formação dos radicais hidroxila mais aceito é o da fotólise, ou seja, a ruptura da ligação (O-O) pela luz ultravioleta, formando dois radicais hidroxila (Equação 4), que agem na degradação da matéria orgânica gerando substâncias mais simples (Equação 5). A partir do excesso de H_2O_2 pode ocorrer uma reação paralela, que diminui a razão de degradação da matéria orgânica (Equação 6) devido o H_2O_2 capturar os radicais hidroxila (ARAÚJO *et al*., 2006). A seguir estão apresentadas as reações descritas pelas Equações (5) e (6).

$$R-H \; + \; \bullet OH \rightarrow \; \text{Produtos Finais} \; (CO_2, H_2O, NO_3^-, Cl^-) \qquad (5)$$

$$\bullet OH + H_2O_2 \rightarrow \bullet HO_2 + H_2O \qquad (6)$$

Juang *et al*. (1997) e Stepnowsk *et al*. (2002) relatam a degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes de indústrias petroquímicas utilizando o peróxido de hidrogênio associado pela radiação ultravioleta. Segundo Chen *et al.* (2003), o sistema H_2O_2/UV pode ser aplicado no tratamento de contaminantes orgânicos variando em níveis de $\mu g.L^{-1}$ até $mg.L^{-1}$, convertendo-os em compostos inorgânicos inócuos.

- *Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)/Fenton (Fe)/Ultravioleta(UV)*

Em 1894, H. J. H. Fenton descobriu que os íons de ferro catalisavam a oxidação do ácido tartárico pelo H_2O_2. Desde então, a combinação entre sais de ferro e H_2O_2 é conhecida como “reagente Fenton” (FENTON, 1894; LIPCZYNSKA-KOCHANY, 1991; BURBANO *et al.,* 2005).

O poder oxidante do reagente Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) é atribuído aos radicais hidroxila provenientes da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em meio ácido, cuja reação geral é representada pela Equação (7) (GHISELLI, 2002; STASINAKIS, 2008; XIAOLIAN *et al*., 2011):

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + {}^{\bullet}OH \qquad (7)$$

O reagente Fenton tem sido estudado no tratamento de efluentes contendo petróleo. O peróxido de hidrogênio se decompõe no radical hidroxila, que é um forte oxidante não específico, reagindo com compostos orgânicos em suas imediações sob taxas superficiais controladas (KONG *et al.,*1998).

O processo que combina a aplicação da radiação UV a uma reação de Fenton é denominado de reação Foto-Fenton (GIROTO *et al*., 2008). A fotólise do H_2O_2 acelera a produção de radicais •OH, contribuindo assim para alcançar uma eficiência mais elevada (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; XIAOLIAN *et al*., 2011). Esse processo pode aumentar a eficiência de degradação dos compostos orgânicos, devido à contínua regeneração do ferro (II) via foto-redução do ferro (III), Equação (8).

(8)

2.2.3.b Processos Heterogêneos

- *Fotocatálise Heterogênea*

Vários semicondutores têm sido utilizados como catalisadores nos processos oxidativos avançados heterogêneos, dentre os quais o dióxido de titânio (TiO_2), que tem demonstrado ser o mais adequado pela sua eficiência, estabilidade, baixa toxicidade e insolubilidade em água (PERCHERANCIER *et al.,* 1995; STASINAKIS, 2008; MENDES *et al*., 2009; SALAZAR; IZÁRIO FILHO, 2009).

A fotocatálise heterogênea utilizando o semicondutor TiO_2 tem sido amplamente estudada para a descontaminação ambiental e o tratamento de

efluentes líquidos e ou gasosos. O mecanismo de ação baseia-se na absorção pelo TiO_2 de fótons de energia suficiente para que o elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução do semicondutor ($E_{ds} \geq E_{band-gp}$), gerando sítios oxidantes (lacunas) na banda de valência. Estas lacunas possuem potenciais capazes de oxidar a água adsorvida na superfície do semicondutor em radicais hidroxila, que por sua vez desencadeiam as reações de oxidação que resultam na destruição dos compostos orgânicos presentes no meio. Os elétrons promovidos para a banda de condução podem migrar para a superfície do catalisador gerando sítios redutores capazes de reduzir o oxigênio a radicais superóxidos (PERNYESZI; DEKANY, 2004).

- *Oxidação Úmida do Ar (WAO)*

A oxidação úmida do ar (Wet Air Oxidation - WAO, em inglês) é uma técnica que tem apresentado utilidade ao tratamento de efluentes, principalmente quando se trata de um efluente tóxico ou de difícil degradação pelos métodos convencionais. A rigor, é uma combustão onde a matéria orgânica presente é transformada em CO_2 e H_2O. Entretanto, ocorrem em fase líquida á temperatura e pressão controlada. Dependendo da carga de matéria orgânica presente, o conteúdo energético liberado durante a oxidação pode ser utilizado para retroalimentar o sistema mantendo-o funcionando e com ganho líquido de energia (LUNA, 2000; SUAREZ-OJEDA *et al*., 2008).

A incineração é um método pelos quais compostos orgânicos residuais são oxidados na fase líquida. Enquanto, no processo WAO a oxidação desses materiais orgânicos ocorre na fase gasosa com temperaturas moderadas (125 – 320^0C) e pressão variando entre 5 a 200 bar a fim de evitar a evaporação da água, sendo o agente oxidante o oxigênio fornecido do ar, de uma avançada fonte de oxigênio ou mesmo o oxigênio puro. A solubilidade do oxigênio nestas temperaturas e a pressão propiciam a elevação da cinética de reações de oxidação que são obtidas durante a fase líquida, devido à pressão aplicada, ser maior do que a pressão de vapor saturado. A taxa de oxidação alcançada é uma função da temperatura, pressão parcial de oxigênio, tempo de residência e oxidação das várias espécies orgânicas presentes em águas residuais (CHAUZY *et al*., 2010).

2.3 TRATAMENTO TÉRMICO POR CONTATO DIRETO (DICTT)

Esta tecnologia foi desenvolvida originalmente no “Centre de la Technologie de L’Energie de CANMET – Varennes (Canadá)”, denominada "Tratamento Térmico por Contato Direto " ou “Direct Contact Thermal Treatment - DiCTT, em inglês”, e baseia-se no contato direto entre o efluente contaminado e a chama do gás natural (metano). Neste processo, o efluente é injetado tangencialmente no reator para produzir um fluxo helicoidal nas suas paredes internas. O fluxo helicoidal permite um contato mais íntimo entre o efluente líquido e os radicais livres (•OH, •H, •CH_3 e •CHO) produzidos na chama de combustão do gás natural, resultando numa oxidação termoquímica na fase líquida, ao mesmo tempo evitando a incineração da mesma. A temperatura elevada da chama contribui para o aumento da performance de oxidação do efluente na presença de radicais livres, bem como favorece que o processo de oxidação se realize completamente na fase líquida, através da transferência de uma parte do excesso de oxigênio presente na chama. Um esquema simplificado do processo é ilustrado na Figura 3.

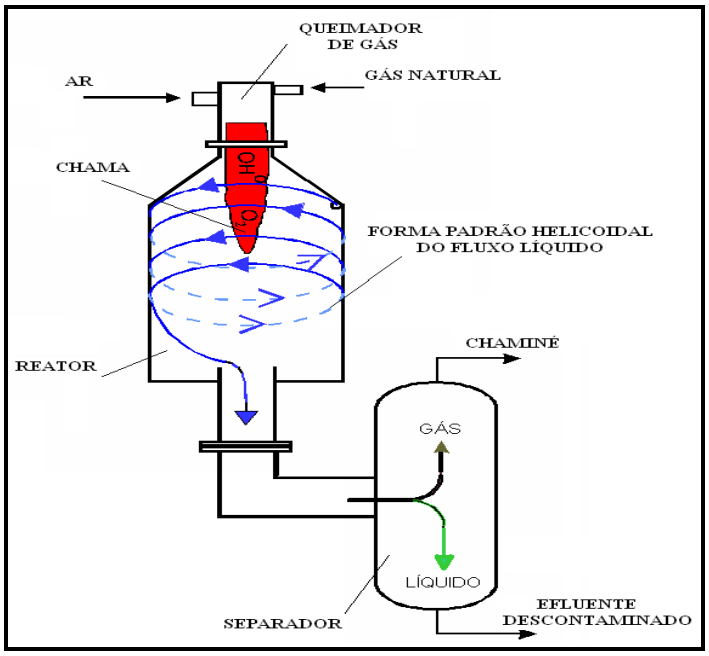


Figura 3: Princípio do processo oxidativo “DiCTT”.

A geração de radicais livres decorrentes da combustão do gás natural está representada no mecanismo reacional descrito na Equação (9) (BENALI *et al.*, 2000; BENALI; GUY, 2007):

$CH_4 \rightarrow \bullet CH_3 + \bullet H$

$\bullet CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + \bullet OH$

$\bullet OH + CH_4 \rightarrow \bullet CH_3$

$\bullet OH + CH_4 \rightarrow \bullet CH + 2\ \bullet OH$ (9)

Neste processo DiCTT, a configuração compacta do reator utilizado possibilita a sua instalação vertical, favorecendo a aplicação imediata desta tecnologia em plataformas de prospecção de petróleo do tipo "*off-shore"*, onde o gás natural (residual) é disponível, o espaço físico é reduzido e a pressão é atmosférica.

O DiCTT apresenta custos de capital e operacional sensivelmente mais baixos do que os apresentados pela "Oxidação Úmida do Ar- WAO" tradicionais e pela "Oxidação em Plasma com descargas Elétricas" ou "Eletric Plasma Oxidation - EPO, em inglês". Em termos de razões, estes custos são 2,5 menores que as da WAO e 4,1 que os do EPO. A Tabela 6 apresenta um comparativo entre o processo DiCTT e as suas principais tecnologias concorrentes atualmente disponíveis.

Tabela 6: Comparativo entre o processo DiCTT e as principais tecnologias concorrentes.

Tecnologia	**Vantagens**	**Desvantagens**	**Custo operacional ($/ano)[1]**	**Custo capital ($/ano)[1]**
DiCTT	Alta compactação, fácil operação, pressão atmosférica, baixo custo.	Processo novo	60.000	138.000
WAO tradicional	Tecnologia bastante conhecida.	Pressões altas, custo elevado	136.000	390.000
EPO	Tecnologia bastante conhecida.	Custo muito alto	250.000	550.000
Processo Fotoquímico	Fácil operação	Apenas em pequena escala	-	-
Diluição e Tratamento Biológico	Baixo custo	Dentro de condições específicas	-	-

[1] – em dólares canadenses.

Fonte: Benali *et al*. (2000)

2.4 MECANISMOS DE OXIDAÇÃO DO FENOL VIA RADICAIS LIVRES NAS REAÇÕES INTERMEDIÁRIAS

No mecanismo de oxidação termoquímica, a reação de oxidação do fenol se propaga em elevadas temperaturas e caracteriza-se pela ruptura da ligação química (O-H), o qual leva a formação do radical fenil (•Ph) através de uma subsequente formação de intermediários aromáticos instáveis até a total ruptura do anel aromático (BENALI; GUY, 2007). Nesta fase, a maior parte de fenóis que é oxidada através da propagação deste radical reage com o oxigênio para formar quinonas e hidroquinonas (JOSCHEK; MILLER, 1966). Além disso, a oxidação de quinonas leva a formação de ácidos de baixa massa molar e CO_2 como produtos finais. Portanto, a taxa de degradação do fenol depende da concentração de oxigênio na fase aquosa até a formação de monóxido de carbono (EMANUEL *et al*., 1967). O dióxido de carbono é formado logo em seguida acompanhado pelo rápido aumento da temperatura. A formação destes óxidos de carbono é precedida, através da formação de intermediários alifáticos incluindo os aldeídos e ácido carboxílico (BENALI; GUY, 2007).

Na oxidação inicial de fenol ocorre a formação de radicais hidroxila (•OH), fenoxilperoxil (•PhOO), fenoxilhidroperoxil (•PhOOH), fenoxil (•PhO) e perhidroxil ($•HO_2$), tendo este último um papel menos significativo no processo (RIVAS *et al*., 1998). No final do período de indução, tempo obtido para estabelecer uma concentração mínima de radicais para a oxidação do fenol, ocorre o início de uma rápida reação de degradação deste composto na fase aquosa.

Na ausência de componentes orgânicos tóxicos e de espécies adultas inibidoras de radicais, o •OH, e a sua base conjugada, o $•O^-$, podem originar em uma dimerização através de um processo de difusão, conforme ilustrado na Figura 4.

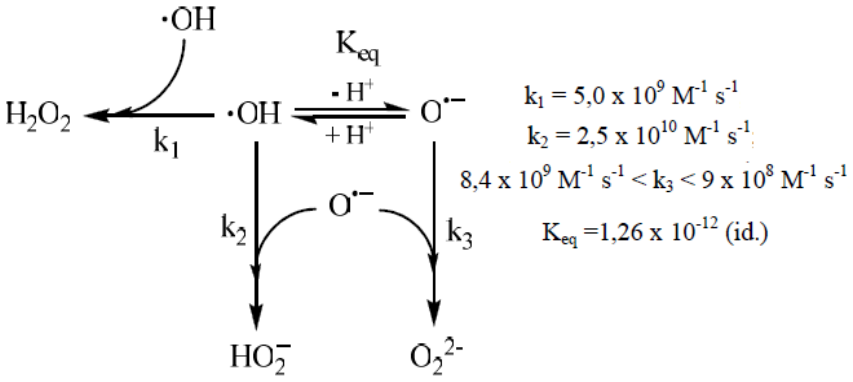
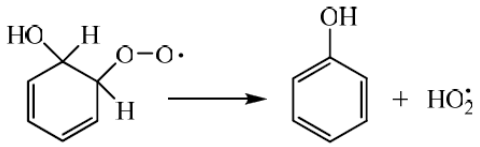


Figura 4: Reatividade dos radicais hidroxila na ausência de espécies adultas (RAMOS, 2009).

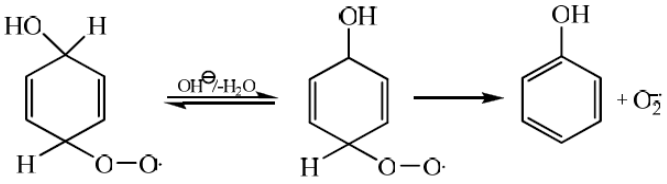
O radical fenoxilperoxil (•PhOO), também chamado peroxila, resulta da reação de um radical orgânico juntamente com o oxigênio molecular presente no meio reacional. Essa reação é reversível e se desloca no sentido indireto (2) (Equação 10), quando a ligação do carbono e oxigênio (C/O_2) é fraca. Entretanto, com o oxigênio saturado, a reação se desloca no sentido direto (1) (Equação 10), a fim de obter o equilíbrio da reação, de acordo com o princípio de Le Chatelier (RAMOS, 2009):

$$\bullet Ph + O_2 \underset{2}{\overset{1}{\Leftrightarrow}} \bullet \mathrm{PhOO} \qquad (10)$$

Esses radicais (•PhOO), quando sofrem processos unimoleculares, são capazes de eliminar outras espécies intermediárias, tais como, perhidroxil (•HO_2) e a base conjugada do radical hidroxila, •O^-, conforme as reações representadas nas Equações (11) e (12) seguintes (RAMOS, 2009):



(11)



(12)

O perhidroxil ou hidroperoxila ($\bullet HO_2$) e o ânion radical superóxido ($\bullet O_2^-$), estabelecem um equilíbrio ácido-base quando em meio aquoso, e são formados a partir da decomposição dos (•PhOO) durante as condições saturadas de oxigênio, como também, através da reação dos ($\bullet OH/H_2O_2$) em fase aquosa (Figura 5) (RAMOS, 2009):

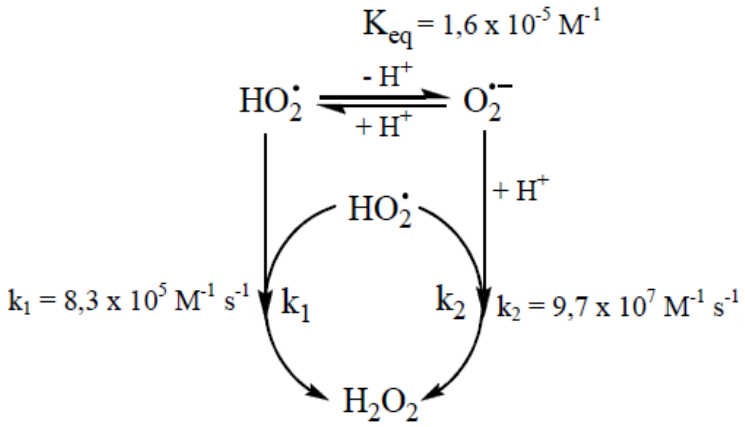
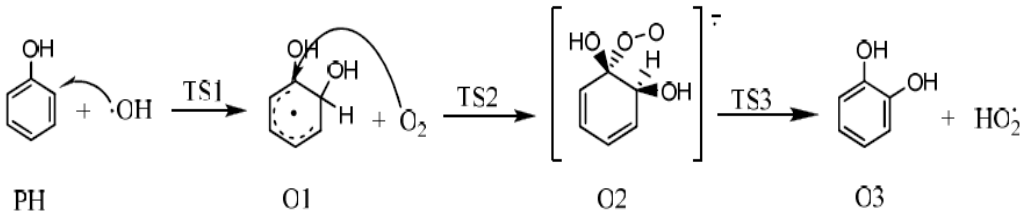


Figura 5: Reatividade do radical perhidroxil e o ânion radical superóxido na ausência de espécies inibidoras de radicais (RAMOS, 2009).

A presença do excesso de ar, o qual é usado como um oxidante tem sido um parâmetro fundamental para a reação de formação de radicais. Além disso, a combinação do excesso de ar com o peróxido de hidrogênio também contribui tanto na oxidação química quanto na degradação de contaminantes orgânicos resistentes ao tratamento de águas poluentes (TATIBOUET *et al*., 2005).

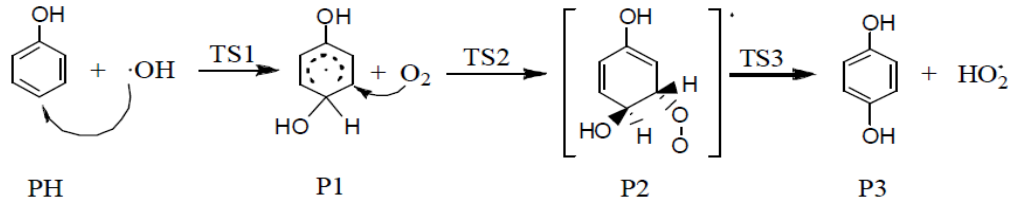
A primeira etapa do mecanismo de adição “orto” ao anel aromático envolve a conversão de fenol a catecol, em seguida na adição “para” ao anel envolve a formação de hidroquinona, dependendo da posição do ataque do radical hidroxila ao anel aromático. Mecanisticamente, as etapas dessas reações são bastante similares, conforme as reações representadas nas Equações (13) e (14) seguintes (BRANDÃO *et al*., 2010):

- *Adição orto ao anel aromático*



(13)

- Adição para ao anel aromático



(14)

Uma concentração equivalente de peróxido de hidrogênio é essencial para evitar efeitos destrutivos do excesso deste oxidante durante a etapa reacional com o fenol, pois espécies adultas podem reagir com intermediários, tais como radicais hidroxila, que são responsáveis por uma oxidação direta do fenol. A reação de oxidação do fenol com oxigênio molecular é dada pela reação representada na Equação (15) (BRANDÃO *et al*., 2010):

$$C_6H_5OH + 7\ O_2 \rightarrow 6\ CO_2 + 3\ H_2O \quad (15)$$

Nos processos de oxidação úmida (WAO), por exemplo, costuma-se adicionar o peróxido de hidrogênio para decompor a ligação química oxigênio/oxigênio (O–O) através da cisão molecular e assim resultar na geração de dois radicais hidroxila, os quais auxiliam na degradação de compostos fenólicos. A influência dos radicais livres de oxigênio (•O) é limitada pela solubilidade do O_2 em água. Estas quatro espécies: •O, O_2, O_3 e H_2O_2 são capazes de iniciar o período de indução do fenol. Em elevadas temperaturas e na presença de água, o oxigênio assume três diferentes mecanismos: substituição de um átomo de oxigênio no anel aromático para formar fenol dihídrico (quinona), ataque da dupla ligação carbono/carbono (C=C) para formar grupos carbonila e pode oxidar alcoóis e grupos carbonila para

formar ácidos carboxílicos (BENALI; GUY, 2007). Durante esse processo de oxidação úmida, a degradação de fenóis mostra-se bem desenvolvida, porém apresenta a desvantagem da utilização de altas temperaturas e pressões (usualmente entre 400-600 K e 0,5-20 MPa) para mineralizar eficientemente os poluentes (MISHRA *et al*., 1995). A quebra dos anéis intermediários (hidroquinona e catecol) resultantes da oxidação do fenol apresenta cinética rápida na presença de excesso de oxigênio, mesmo em baixas temperaturas.

A saturação com oxigênio molecular utilizados em alguns processos de tratamento de efluentes líquidos orgânicos pode produzir novos radicais através de uma variação de reações de recombinação. No sistema de Oxidação Úmida Catalítica de Peróxido (Catalytic Wet Peroxide Oxidation - CWPO, em inglês), por exemplo, radicais •OH adicionais podem ser gerados a partir do oxigênio molecular ativado com hidrogênio. Consequentemente, a presença de oxigênio pode então aumentar as etapas de propagação das reações radicalares, propiciando a elevação da taxa de degradação do fenol. Contudo, outros tipos de gases nem sempre são importantes nas etapas reacionais. A degradação do fenol e a conversão do COT, por exemplo, permanece baixo na presença de nitrogênio atmosférico, resultado inverso encontrado na degradação do fenol quando foi utilizado o ar atmosférico para as mesmas condições reacionais (BARRAULT *et al*., 2000; BRANDÃO *et al*., 2010).

Nos POAs, o oxigênio e as suas respectivas espécies reativas (O_x, HO_x, x = 1,2,3,4) agem como principais precursores durante a oxidação que ocorre na etapa de degradação do componente orgânico (OPPENLÄNDER, 2003). A Figura 6 apresenta um esquema reacional envolvendo os principais compostos formados durante a degradação do fenol (DELVIN; HARRIS, 1984).

Delvin e Harris (1984) propuseram em seus ensaios experimentais que os níveis de O_2 decaíam rapidamente em concordância com as taxas de degradação dos compostos aromáticos, devido às altas concentrações de fenol, em temperaturas variando entre 420 e 498 K, próximas ou acima das condições estequiométricas. Estes resultados levaram a demonstrar que a concentração de radicais (•O) é o mecanismo dominante para esta faixa de temperatura, em que os anéis intermediários resultantes da oxidação do fenol são degradados.

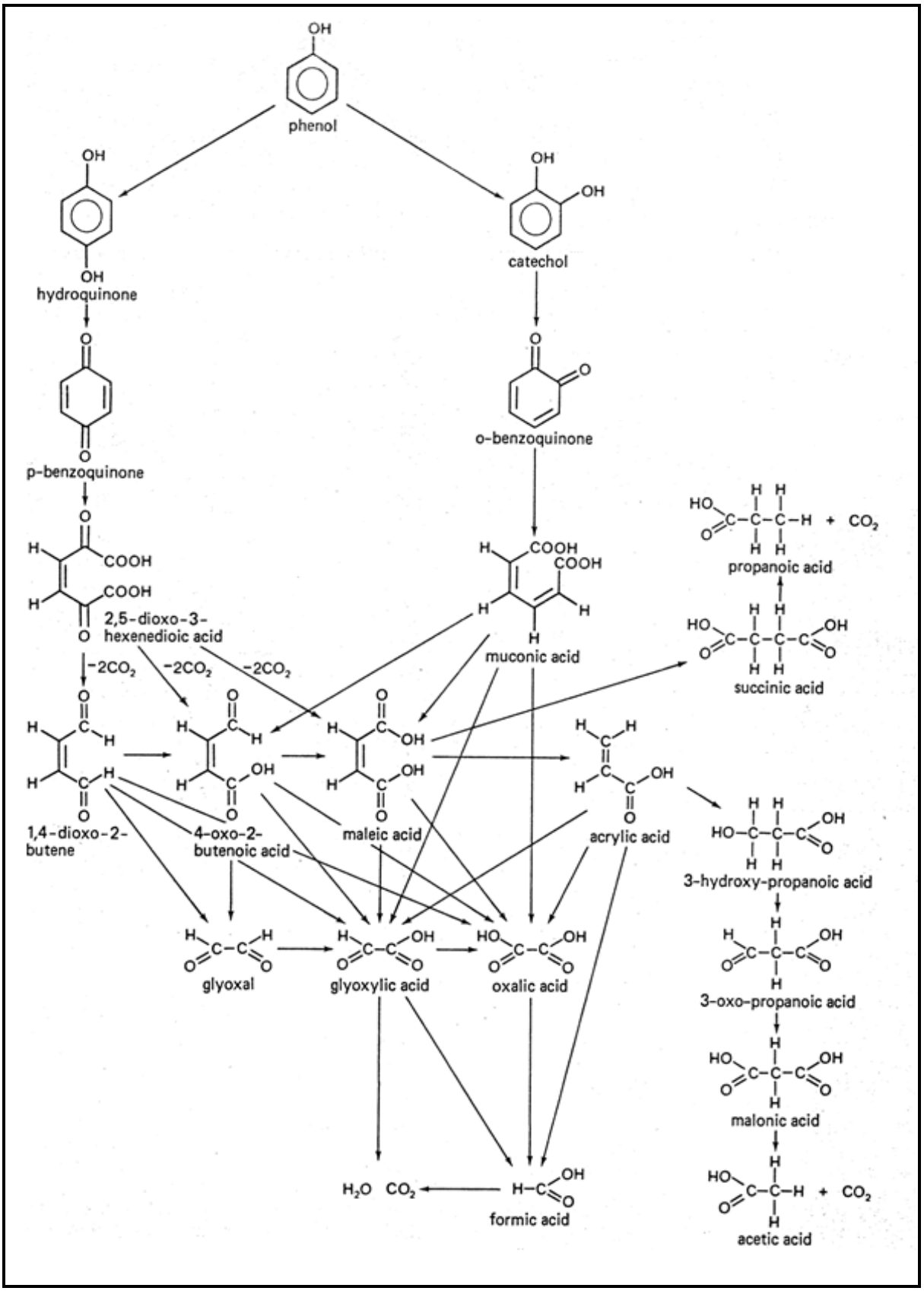
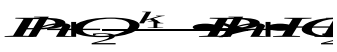


Figura 6: Esquema simplificado da reação de oxidação do Fenol (DELVIN; HARRIS, 1984).

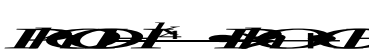
As equações abaixo representam diferentes tipos de mecanismo de reações químicas via radical livre que podem ocorrer durante o processo de oxidação de fenol mediante o WAO. Dependendo das condições operacionais do sistema e da natureza dos compostos orgânicos a serem tratados, diversas reações adicionais têm sido incluídas neste mecanismo e estão representadas desde a Equação (16) até a Equação (31) (RIVAS *et al*., 1998).

 (16)

(17)

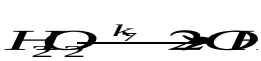
(18)

(19)

 (20)

(21)

(22)

 (23)

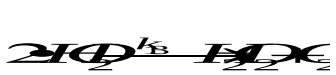
(24)

(25)

(26)

(27)

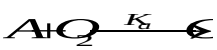
(28)

 (29)

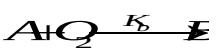
(30)

 (31)

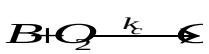
Considerando que a oxidação do fenol segue um mecanismo de radicais livres, um modelo cinético generalizado para a oxidação úmida de compostos orgânicos foi proposto por Li *et al*. (1991), baseando-se no esquema simplificado da reação que envolve a formação e a destruição de intermediários. Segundo esses autores, o processo de oxidação úmida pode ser simplificado usando três expressões cinéticas de acordo com as Equações (32), (33) e (34) com o seguinte mecanismo reacional:



(32)

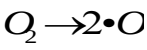


(33)



(34)

Conforme reportado na literatura, existe a necessidade para se analisar um mecanismo baseado em reações de radicais livres, como ocorre no processo de oxidação úmida. Tufano (1993) propôs um modelo básico para a reação de oxidação do fenol representada desde a Equação (35) até a Equação (39):



(35)

(36)

(37)

(38)

(39)

Neste modelo, a reação na Equação (31) é utilizada para representar a ação de outros radicais reativos (•H e $•HO_2$).

De acordo com pesquisas reportadas na literatura, outro método usado na degradação de fenol é a oxidação catalítica na presença de óxidos de metais como catalisadores, o qual pode ocasionar a oxidação do grupo aromático através da ativação da molécula de oxigênio ou da molécula do hidrocarboneto. O oxigênio

participa da reação por adsorção na superfície do catalisador. A presença do catalisador torna o ambiente iônico, o qual favorece tanto as reações heterolíticas, como também pode proceder à reação de abertura do anel por um mecanismo de radicais livres (ruptura homolítica). Na oxidação dos aromáticos forma-se uma variedade de intermediários, devido à oxidação parcial. Esses intermediários transformam-se rapidamente em compostos de baixa massa molar, sendo os ácidos os mais resistentes a uma oxidação total, até a sua mineralização (OCHOA; SANTOS, 2006). Dados citados na literatura relatam os demais processos avançados para a degradação do fenol e oxidação dos seus compostos (VEERESH *et al*., 2005; BUSCA *et al.*, 2008; GOGATE, 2008; BRANDÃO *et al*., 2010).

2.4.1 Influência de Alguns Parâmetros Envolvidos nos Processos de Degradação do Fenol

A eficiência dos Processos Oxidativos Avançados (POA) na degradação de efluentes industriais contendo derivados aromáticos está relacionada principalmente à estabilidade dos radicais hidroxila (•OH) formados, como também, dos radicais intermediários produzidos durante a reação de oxidação desses efluentes residuais, sendo estes dependentes da natureza dos compostos orgânicos envolvidos, do pH, da pressão e da temperatura.

2.4.1.a Reações do Radical Hidroxila

Os radicais hidroxila (•OH) são espécies ativas que interagem com as moléculas orgânicas rapidamente, produzindo a formação de radicais orgânicos, os quais reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem resultar em dióxido de carbono e água (TIBURTIUS *et al*., 2005).

Esses radicais oxidam praticamente quase todos os compostos orgânicos, exceto os mais simples como os ácidos oxálicos, maléico e a acetona. Logo, são responsáveis pela decomposição de compostos orgânicos residuais, devido ao seu potencial de redução padrão de 2,8 V em meio ácido (PERA-TITUS *et al*., 2004).

As reações na fase aquosa, que envolvem o radical hidroxila, podem ser classificadas em três diferentes mecanismos, de acordo com as Equações (40), (41) e (42) seguintes (RIVAS *et al*., 1998):

- *Abstração do átomo de hidrogênio*:

$$\bullet OH + RH \rightarrow \bullet Ph + H_2O \quad (40)$$

- *Adição eletrofílica de hidroxila:*

$$\bullet OH + PhX \rightarrow \bullet XPhOH \quad (41)$$

- *Transferência de elétrons*:

$$\bullet OH + PhX \rightarrow PhX^{\bullet +} + OH^{-} \quad (42)$$

Em compostos orgânicos contendo anel aromático (tais como fenol), a adição do radical hidroxila ocorre mediante a dependência da temperatura, devido à abundância de elétrons π (pi) sobre o anel aromático (HUANG *et al*., 1993). No processo de WAO, a reação entre fenol e o radical hidroxila ocorre através do mecanismo de abstração do átomo de hidrogênio mediante temperaturas acima de 450 K (GOPALAN; SAVAGE, 1994).

Os métodos mais comuns usados para gerar radicais livres são: a radiação ultravioleta (UV), catalisadores (tais como Fe^{+2}) na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e a reação de ozônio com peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2). Outro meio potencial de gerar radicais (•OH) é através da combustão do gás natural (exemplo, metano) na presença do excesso de ar, baseado no processo de oxidação termoquímica. Este conceito é fundamentado na geração e consumo de radicais livres através de altas temperaturas e na oxidação química por agentes oxidantes (tais como •OH, •H, $\bullet CH_3$ e •CHO), os quais são radicais intermediários da combustão “metano-ar” (BENALI; GUY, 2007).

2.4.1.b Influência do pH

Diversos estudos tem demonstrado a influência do pH na etapa de degradação do fenol e a formação de seus intermediários instáveis durante o processo de oxidação úmida. Isto se deve a formação de compostos orgânicos de baixa massa molar, (tais como ácido acético e ácido oxálico) por serem resistentes neste processo. A adição de peróxido de hidrogênio também deve ser considerada, devido aos elevados efeitos sobre o radical hidroxila e o fato dos íons (H^+ e/ou OH_2^-) poderem reagir com alguns intermediários, resultando em uma alteração do mecanismo global da reação. Outro fator que o pH pode afetar é durante a formação dos intermediários (BHARGAVA *et al*., 2006).

Dados reportados na literatura têm evidenciado que aproximadamente 70% de ácido acético e acetato de sódio é formado durante a etapa de degradação do fenol no processo de WAO para um meio alcalino (pH>12), quando comparado com um pH de 6,5 (VAIDYA; MAHAJANI, 2002). Kolaczkowski *et al*. (1997) avaliaram a importância do pH na velocidade do processo de oxidação úmida. Esses autores identificaram que em (pH<2) e (7<pH<10), na temperatura de 473 K e pressão total de 3 MPa, não ocorreu nenhuma oxidação do fenol. Enquanto que (2<pH<7) e (pH>10), resultou em uma degradação significativa do composto fenólico. Rivas *et al*. (1999) relataram em seus experimentos a obtenção de um pH entre 2 e 13 durante a adição de peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Esses autores observaram que as condições mais favoráveis para a oxidação do fenol podem ser devido as condições do meio alcalino (pH=13), ou quando nenhum ácido ou base é adicionado na solução do fenol, mantendo um pH entre 4 e 5. Os mesmos evidenciaram que os resultados encontrados em outros trabalhos seguem as mesmas tendências da oxidação do fenol no processo de WAO sem a adição do peróxido de hidrogênio.

A cinética e o mecanismo de oxidação do fenol e fenóis substituídos em soluções alcalinas (9,5<pH<13), usando oxigênio como agente oxidante, em temperaturas na faixa de 298-353 K foram publicados na literatura. As ordens de reação com relação ao oxigênio e o substrato foram, respectivamente, 0 e 1 para o fenol e as suas misturas, enquanto os valores de energia de ativação apresentaram-se na faixa de 5,44-54,01 kJ/mol. O estudo mostrou que a taxa de oxidação aumenta

com o aumento da alcalinidade e pode ser atribuído a diferentes reatividades com oxigênio das formas de fenol encontrada na fase líquida durante o processo de oxidação, em consequência do aumento da concentração do íon fenolato no meio. Os produtos obtidos no término da reação durante a oxidação foram catecol, hidroquinona e ácidos carboxílicos. As diferentes ordens de reatividade entre os fenóis estudados foram explicadas pelo impedimento dos substituintes na posição "orto" na estabilização do intermediário, tornando a taxa de reação do isômero "orto" mais lento do que na posição do isômero "para" (MISHRA *et al*., 1995).

2.4.1.c Influências da Pressão e Temperatura

Muitos trabalhos foram conduzidos utilizando elevadas pressões e temperaturas nos processos oxidativos avançados na degradação de compostos orgânicos residuais. Em vista disto, foi observada a importância destes parâmetros nestas reações. Em altas temperaturas e pressões com soluções aquosas, a forma pela qual o oxigênio participa na reação química é complexa. Elevadas temperaturas conduzem a formação de oxigênios radicalares, os quais podem reagir com a água e formar peróxidos de hidrogênio e ozônio, que participam na oxidação dos fenóis (ARAÚJO, 2003).

Howard e Harris (1984) estudaram o mecanismo de oxidação de fenol com oxigênio dissolvido em altas temperaturas (423-473 K) e elevadas pressões (>20,69 MPa). Na presença de água e em altas temperaturas um átomo de oxigênio pode ser substituído em um composto orgânico aromático para formar, por exemplo, fenóis dihídricos, como também, o oxigênio pode atacar ligações duplas do átomo carbono/carbono (C=C) e resultar em compostos carbônicos (tais como ácidos carboxílicos). Lin *et al*. (1996) demonstraram em seus experimentos que em temperaturas e pressão elevadas, (573 K) e (10,133 MPa), respectivamente, o processo de oxidação de fenol não apresenta vantagens, pois contribui para alta corrosão do reator. Rivas *et al*. (1999) estudaram a oxidação de fenol por WAO. A faixa de temperatura estudada foi (328-374 K) e (418-468 K), a faixa de pressão entre (2-4 MPa), a concentração de fenol foi (0,94 $g.L^{-1}$) e a concentração de peróxido de hidrogênio (0,94 $g.L^{-1}$). Os autores evidenciaram que o aumento da temperatura tem um efeito significativo sobre as duas etapas formadas durante a

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

Diversos estudos têm sido reportados a respeito dos principais fatores que influenciam na cinética global da oxidação úmida do fenol, e, foram observados que um aumento da concentração de oxigênio e temperatura favorecem o aumento da velocidade de reação. A concentração do oxigênio é raramente medida na oxidação úmida, embora seu valor seja necessário para quantificar as constantes da equação de Arrhenius. A Tabela 7 resume algumas pesquisas realizadas nos processos oxidativos avançados, indicando as condições operacionais usadas (concentração inicial do fenol, temperatura, pressão parcial de oxigênio e fonte de oxigênio “ar ou gás oxigênio”) e os valores da energia de ativação quantificados.

Tabela 7: Dados cinéticos em diversos estudos de processo não catalítico da oxidação úmida do fenol.

[a]C_{F0} ($g\ L^{-1}$)	[b]T (^0C)	[c]Ppc (MPa)	[f]Fox	[g]Ea ($kJ.mol^{-1}$)
1,4-8,9	180-210	0,8-3,5	Oxigênio	107
1,4-3,0	200-250	5,5 ([d]Pt=15)	Ar	45,2
2,5-10	185-230	10,4 ([d]Pt=15,6)	Oxigênio	20
5	204-260	2,0 ([d]Pt=2,5)	Oxigênio	33,1
0,01-0,1	175-220	9,3	Oxigênio	93,3
0,14-0,15	130-200	13,8 ([e]Pa)	Ar	112
1	140-180	2,6 ([d]Pt=5,0)	Oxigênio	56,6
0,2	150-195	0,2-1,0	Oxigênio	93
0,2	150-180	0,3 ([d]Pt=1,1)	Oxigênio	50
1	170-230	([d]Pt=3–4)	Oxigênio	113,2

[a]C_{F0} = Concentração de fenol; [d]Pt = Pressão total; [g]Ea = Energia de ativação.
[b]T = Temperatura; [e]Pa = Pressão do ar;
[c]Ppc = Pressão parcial de oxigênio; [f]Fox = Fonte de oxidação;
Fonte: Kolaczkowski *et al*. (1997)

Pintar e Levec (1992) demonstraram em seus experimentos que a eficiente remoção de poluentes via oxidação úmida necessita de elevadas pressões (0,5-20 MPa) tal como altas temperaturas (423-598 K). Os autores verificaram que a utilização de catalisadores torna o processo mais eficaz, devido à elevada conversão destes compostos aromáticos à temperatura e pressão significativamente baixas.

Delvin e Harris (1984), operando à pressão (206,9 MPa) e temperatura (423-498 K), observaram que a oxidação de fenol, em presença de água e oxigênio, conduz a formação de compostos intermediários tais como: hidroquinona, catecol, quinonas (para e orto) e carbonílicos.

2.5 MÉTODOS ANALÍTICOS

2.5.1 Determinação do Carbono Orgânico Total

O Carbono Orgânico Total (COT) refere-se à quantidade de carbono orgânico encontrado em amostras de água ou efluentes, sendo a diferença entre o Carbono Total (CT) e o Carbono Inorgânico Total (CIT), embora não especifique o estado de oxidação da amostra. Nos analisadores de COT, ocorre a combustão da matéria orgânica até a sua mineralização em dióxido de carbono e água, e na determinação deste por absorção com hidróxido de potássio (KOH). A análise leva alguns minutos e emprega quantidades pequenas de amostra (10 a 50 µL), o que pode conduzir a erros analíticos na presença de sólidos suspensos (AZIZ; TELBULT, 1979). A Figura 7 representa o esquema do processo que ocorre para a determinação do COT e do CIT com uma amostra aquosa. O carbono orgânico volátil é perdido durante esta etapa e não é detectado.

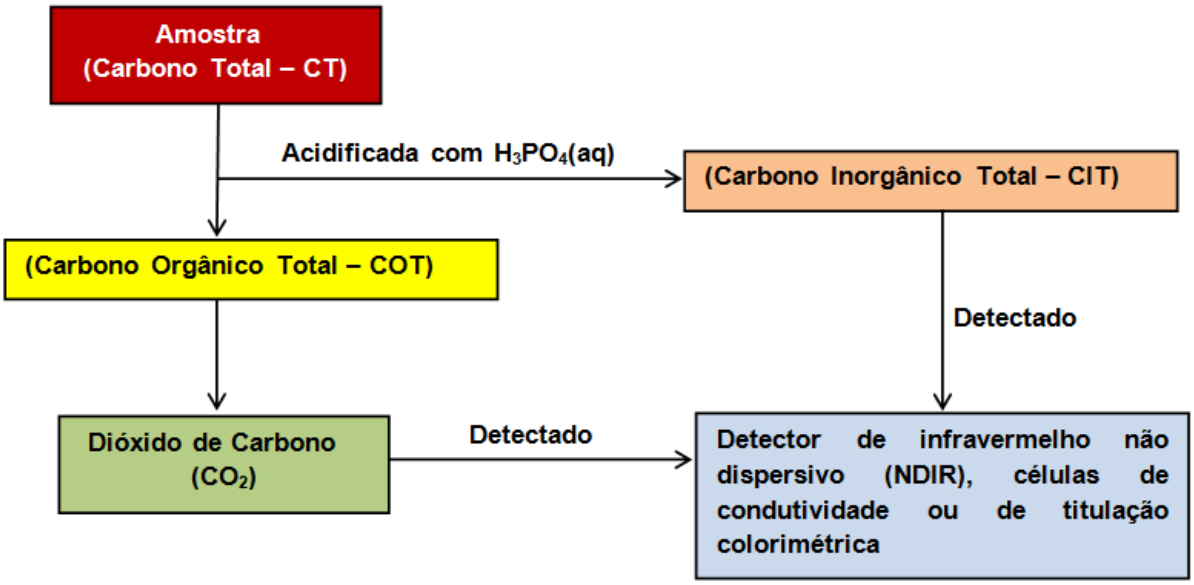


Figura 7: Esquema simplificado da determinação do COT e CIT (EDWARD, 2001).

A fim de determinar a quantidade de carbono orgânico presente em uma amostra, inicialmente as moléculas são dissociadas até estruturas simples de carbono e convertidas em uma fórmula molecular única que pode ser analisada quantitativamente. As técnicas de COT utilizam calor e oxigênio, radiação ultravioleta, agentes oxidantes ou mesmo combinações destes até a conversão do carbono orgânico em dióxido de carbono e água (ARAÚJO, 2003). Nesta técnica, a amostra deve ser filtrada antes de sua acidificação, devido o fato de o carbono particulado ser removido da amostra antes de ser medido no analisador COT quando o carbono inorgânico e orgânico for dissolvido (EDWARD, 2001).

O carbono inorgânico refere-se aos óxidos de carbono (IV), os hidróxidos e os seus íons. O carbono (IV) é encontrado na forma de dióxido de carbono e quando hidratado, produz ácido carbônico (H_2CO_3) e em seguida os produtos da sua dissociação, carbonato de hidrogênio (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{-2}).

2.5.2 Análises Cromatográficas

A cromatografia é um processo de separação físico-química, baseado nos fenômenos de adsorção e partição. Esta técnica consiste no método mais eficiente de separação para compostos orgânicos e inorgânicos, independentemente de seu

estado físico e envolve duas fases (móvel e estacionária). A fase móvel tem predominância à adsorção e na fase estacionária o fenômeno mais atuante é a partição. Os fatores que influenciam na separação cromatográfica (adsorção ou partição) são: natureza e composição da fase estacionária, natureza e vazão da fase móvel, temperatura, granulometria e geometria do suporte (SCHULER, 2004).

2.5.2.a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Na Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), costuma-se utilizar como fase móvel principalmente água deionizada, metanol, acetonitrila, entre outras. A seleção depende do detector utilizado e a fase móvel deve ser imiscível com a fase estacionária líquida. Esta fase deve ser desgaseificada, para evitar a formação de bolhas, as quais podem provocar cavitação (com subsequente dano à bomba) ou mesmo gerar picos falsos, ao passarem pela célula do detector (SCHULER, 2004).

2.5.3 Teste de Validação da Metodologia Analítica

A confiabilidade dos resultados é obtida a partir de uma boa técnica analítica, tendo em vista a qualidade das medidas instrumentais e a precisão estatística dos dados utilizados na análise. As técnicas de CLAE empregadas constantemente em laboratórios exigem as estimativas dos resultados através de uma validação (RIBEIRO *et al*., 2008).

Dados reportados na literatura esclarecem os principais requisitos quantitativos para o bom desempenho das técnicas analíticas, são estes: seletividade, ajuste da curva analítica e determinação da sua faixa de linearidade, sensibilidade do método, através dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), precisão, exatidão e robustez (RIBEIRO *et al*., 2008).

Existem dois órgãos responsáveis pela validação de métodos analíticos no Brasil. São estes: a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO).

A validação analítica necessita de tempo requerido para analisar uma variedade de experimentos e cálculos estatísticos, aumentando assim a boa qualidade dos resultados.

2.5.3.a Estimativa Empregada para a Validação dos Métodos Analíticos

- Linearidade: o ajuste da curva de calibração

A curva de calibração (y= f (x)) está relacionada com o domínio das amostras e das medidas, significando x a variável desconhecida determinada pela solução da equação (y) que é a resposta da variável desconhecida, sendo a linearidade representada pela equação da reta (y= ax + b) (OLIVEIRA; AGUIAR, 2009).

Em análises utilizando CLAE, o aparelho deve ser constantemente calibrado e avaliado para cada batelada de análises. Na presença inesperada de sinais vizinhos no aparelho cromatográfico, costuma-se empregar a calibração linear múltipla, podendo o sistema apresentar um elevado nível de confiança. As incertezas (e_i) representam os desvios referentes ao modelo e os erros aleatórios (ruídos) (PIMENTEL *et al*., 2008).

A partir do método dos mínimos quadrados é ajustada toda equação matemática, sendo a melhor curva a que fornecerá o menor valor para a soma quadrática dos resíduos (Q) obtidos através dos dados experimentais (y_i) e os calculados ($\hat{y}_i$), de acordo com a Equação (43) e a Figura 8 (RIBEIRO *et al*., 2008).

$$Q = \sum_{i=1}^{N} (y_i - \hat{y}_i)^2 \qquad (43)$$

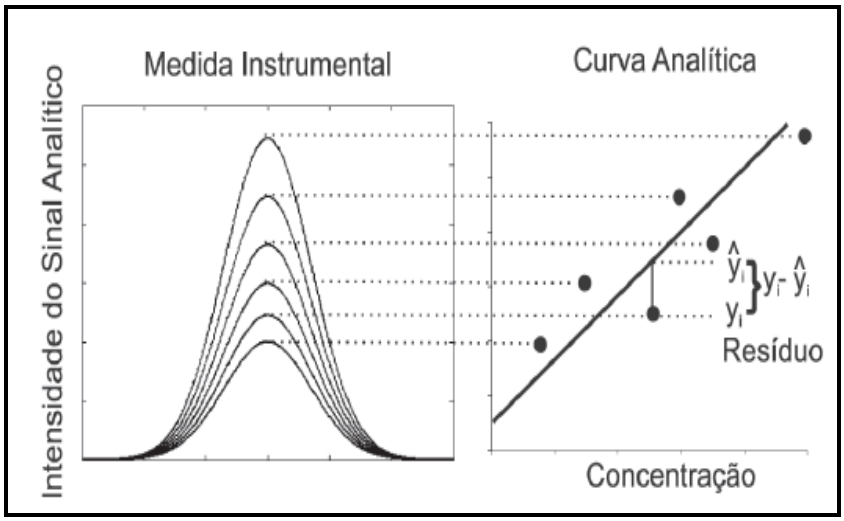


Figura 8: Curva de calibração com a estimativa do resíduo.

No teste de linearidade as fontes de variação em qualquer modelo são caracterizadas pela soma quadrática dos resíduos ($\Sigma(y_i - \hat{y}_i)^2$) e o melhor modelo de regressão será aquele que minimiza esta soma, e apresenta um coeficiente de Pearson, também chamado coeficiente de correlação linear (R^2) próximo de 1, o que corresponde a uma pequena faixa de dispersão entre os dados obtidos na correlação perfeita positiva ou negativa. Porém, na prática, é difícil encontrar uma correlação perfeita entre as duas variáveis (LEITE, 2008; OTOMO, 2010; RIBEIRO *et al*., 2008). A ANVISA estabelece que, para um bom resultado entre os dados experimentais é importante obter um coeficiente de correlação próximo de 1, ou seja, um critério mínimo aceitável de R^2=0,99, no entanto o INMETRO recomenda para um resultado satisfatório dos valores experimentais um coeficiente de correlação superior a 0,90 (LANÇAS, 2009; NAPOLEÃO, 2011). O INMETRO também sugere a realização estatística da análise de variância (ANOVA), a fim de obter a regressão e o ajuste dos dados experimentais (BARROS NETO *et al.*, 2010).

Estima-se satisfatória a linearidade de um gráfico quando o coeficiente de correlação da reta obtida não é estatisticamente diferente da unidade (1) (LANÇAS, 2009). No caso, considera-se:

- $R^2 = 1$ Correlação perfeita
- $0,91 < R^2 < 0,99$ Correlação fortíssima
- $0,61 < R^2 < 0,91$ Correlação forte
- $0,31 < R^2 < 0,60$ Correlação média
- $0,01 < R^2 < 0,30$ Correlação fraca
- $R^2 = 0,00$ Correlação nula

- <u>Sensibilidade do método</u>:

A sensibilidade de um método é definida pelos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ). O LD representa a menor concentração do analito identificado na técnica analítica com um determinado limite de confiabilidade, enquanto o LQ é a menor concentração que pode ser quantificada nos limites de precisão e exatidão do método durante as análises no laboratório (RIBEIRO *et al*., 2008).

O LD pode ser calculado quando se determina o ruído da linha de base (relação sinal-ruído) através de uma comparação do sinal obtido entre um analito com baixas concentrações com o sinal de uma amostra do branco. Normalmente, as proporções 3:1 ou 2:1 são aceitáveis nesse método ou através do método baseado em parâmetros da curva analítica. Tanto o LQ quanto o LD podem ser calculados através da relação (sinal-ruído) com uma proporção de 10:1 (RIBANI *et al*., 2004).

Na prática, a sensibilidade constitui o coeficiente angular do gráfico analítico de acordo com a Equação (44):

$$S = \frac{d\gamma}{d\chi} \tag{44}$$

Nas técnicas analíticas sensíveis, uma pequena diferença na concentração do analito causa grande variação no valor do sinal analítico calculado. A razão sinal/ruído com valor 3 é geralmente considerada aceitável para estimar o limite de detecção, que pode ser expresso conforme a Equação (45) (BARBOSA *et al.*, 2010):

$$LD = \frac{3s}{S} \tag{45}$$

sendo: s= desvio-padrão da resposta; S= o coeficiente angular do gráfico de calibração (sensibilidade do aparelho).

Para os processos estatísticos, costuma-se utilizar o "teste de hipótese" a fim de estimar o LD com valores obtidos de várias medidas do branco, de acordo com a seguinte Equação (46) (BARBOSA *et al.*, 2010).

$$LD = \frac{2\mathrm{t}_{n,95\%} S_B}{S} \tag{46}$$

sendo: $t_{n,95\%}$ = valor tabelado em função de n (número de análises); S_B = desvio-padrão do branco; S = sensibilidade do aparelho.

O limite de quantificação (LQ) pode ser expresso pela Equação (47) abaixo (BARBOSA *et al.*, 2010):

$$LQ = \frac{10\ x\ s}{S} \tag{47}$$

sendo: s= o desvio-padrão da resposta; S = o coeficiente angular do gráfico de calibração (sensibilidade do método).

- Precisão:

Esta análise avalia a proximidade entre várias medidas efetuada na mesma amostra (no mínimo três) durante uma batelada de ensaio, o que possibilita uma maior precisão do processo analítico. Este método analisa a dispersão dos resultados obtidos entre experimentos independentes, em uma mesma amostra ou em amostras semelhantes. Comumente, a precisão é expressa como o desvio-padrão, variância ou coeficiente de variação (CV) a partir de várias medidas. O CV é dado pela seguinte Equação (48) (THOMPSON *et al.*, 2002):

$$CV\% = \frac{s\ x\ 100}{M} \tag{48}$$

sendo: s= o desvio-padrão das recuperações; M= a média das recuperações.

A precisão pode ser considerada de acordo com o grau de repetitividade, de precisão intermediária e de reprodutividade. A repetitividade propaga à precisão das amostras nas mesmas condições de análise (equipamento, analista, reagentes, dia e as condições do ambiente). A precisão intermediária expressa às variações que ocorre no mesmo laboratório abrangendo as mudanças dos dias, dos analistas e dos equipamentos, enfim. A reprodutividade expressa a precisão entre laboratórios, mediante estudos a fim de contribuir para padronização de procedimentos analíticos (LEITE, 2008).

- Exatidão:

A exatidão se refere a uma proximidade entre o valor calculado e o valor experimental, relacionado com o erro absoluto (resíduo absoluto) de uma medida inerente ao processo. O erro sistemático ocorre através de vários fatores, como exemplo, perda da substância devido à baixa recuperação da extração, medidas volumétricas imprecisas, contaminação da amostra, erro provocado pelo analista durante os ensaios, entre outros (RIBEIRO *et al*., 2008).

Um dos métodos utilizados para a determinação da exatidão baseia-se no uso de padrões de referência certificada (MRC). O processo de avaliação por meio de MRC consiste em analisar número suficiente de replicas desse material e comparar os resultados obtidos com o valor certificado. Entretanto, o elevado custo do MRC e a contenção limitada do produto e analito dificultam a utilização (RIBEIRO *et al*., 2008).

A exatidão também pode ser determinada mediante a comparação entre os valores obtidos pelo método sugerido com outro método validado (na precisão/exatidão). Após análise de diferentes amostras com as duas técnicas empregadas, as variações obtidas para cada amostra são calculadas e conferidas com o valor desejado (zero), analisando o nível de confiança de acordo com a faixa de concentração (RIBEIRO *et al*., 2008).

A Environmental Protection Agency (EPA) estabelece a exatidão como sendo a diferença entre o valor predito e o valor calculado, conforme Equação (49), enquanto a ANVISA institui a razão entre esses valores (predito/calculado), representado na Equação (50). Calcula-se então a quantidade percentual recuperada pelo processo sendo também realizados os testes de significância, a partir do teste "t" de Student, de acordo com a Equação (51) (RIBEIRO *et al*., 2008):

$$\mathrm{Rec}\,\% = \frac{Valor\ obtido - Valor\ real}{Valor\ real} \times 100 \qquad (49)$$

$$\mathrm{Rec}\,\% = \frac{Valor\ obtido}{Valor\ real}\ x\,100 \qquad (50)$$

$$t = \frac{(\mathrm{Rec} - 100)}{\frac{S_{\mathrm{Rec}}}{\sqrt{n-1}}} \quad (51)$$

sendo: Rec = a média das recuperações obtidas para n repetições; 100= a recuperação percentual desejada; n = o número de determinações (no mínimo 5); S_{Rec} = o desvio-padrão das recuperações.

- Robustez:

A robustez está baseada na possibilidade de resistir a pequenas variações dos parâmetros analíticos prevalecendo ainda de forma satisfatória à exatidão e a precisão, sendo uma medida com variabilidade e confiança que pode ser comparada com a precisão obtida em cada análise avaliada (RIBANI *et al*., 2004).

A estimativa da robustez pode ser considerada durante a fase de desenvolvimento e depende do tipo de técnica. Nestes testes, são aplicados experimentos estatísticos capazes de analisar os efeitos de alterações em diferentes variáveis do processo. Nas análises por cromatografia, as variações referem-se a diferentes tipos de colunas, temperatura, fluxo, entre outros (RIBANI *et al*., 2004).

Os testes de robustez, em geral, servem para indicar os fatores que podem influenciar, significantemente, a resposta do método estudado. Tal fato fornece a dimensão do problema que ocorre quando o método é repetido em diferentes condições ou é transferido, por exemplo, para outro laboratório (RIBEIRO *et al*., 2008).

O INMETRO estabelece a utilização do teste de Youden para a robustez, o qual possibilita reconhecer a influencia das perturbações nos resultados obtidos (RIBANI *et al*., 2004; RIBEIRO *et al*., 2008).

2.6 COMBUSTÃO

A forma mais empregada para produção de calor é a combustão, definida como a reação que ocorre entre os elementos químicos de um combustível (tais como carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre) e o oxigênio. No que diz respeito à

oxidação dos combustíveis, esta representa uma reação exotérmica, sendo a quantidade de calor liberada função da composição química do combustível e dos produtos finais de combustão (OLIVEIRA, 2009).

Através da composição do combustível e baseado na estequiometria da reação química, consegue-se calcular o ar necessário para a queima do combustível. Logo, a quantidade de ar que fornece o oxigênio teoricamente suficiente para a combustão completa do combustível, é chamada de "ar teórico" ou "ar estequiométrico" (OLIVEIRA, 2009).

Uma completa combustão não é obtida apenas em presença do “ar estequiométrico”. Na utilização somente do "ar teórico", há grande probabilidade do combustível não queimar totalmente, pois haverá formação de CO ao invés de CO_2 e consequentemente a quantidade de calor liberada será menor (OLIVEIRA, 2009).

A fim de garantir uma combustão completa é necessária uma quantidade suficiente de ar além do estequiométrico para que as moléculas de combustível encontrem o número apropriado de moléculas de oxigênio para completar a combustão. Essa quantidade de ar adicional utilizada é chamada de “excesso de ar”, ou quantidade de ar fornecida além da teórica. Esta última, por sua vez, proporciona uma melhor mistura entre o combustível e o oxidante, mas deve ser criteriosamente controlado durante o processo de combustão. Portanto, deve-se conhecer uma quantidade ideal mínima possível de excesso de ar a ser introduzida na queima, pois o ar que não participa da combustão tende a esfriar a chama, sem contribuir para a reação. Quanto maior o excesso de ar, maior o volume de gases nos produtos de combustão e consequentemente maior a perda de calor pela chaminé, influindo negativamente na eficiência da combustão. Entretanto, as perdas por excesso de ar aumentam em proporção muito menor que as perdas com combustível não queimado. Assim, nos processos de combustão industrial sempre se trabalha com excesso de ar (BAUKAL *et al*., 2001).

Damkohler em 1940 realizou o primeiro estudo experimental sobre a influência que o tipo de escoamento exerce na combustão, tendo o propósito de analisar o domínio da chama turbulenta na mistura (ar/propano). Nesse estudo também foi observado que, independente do número de Reynolds, a velocidade de combustão para um regime laminar permanece sempre constante, resultado

diferente encontrado para um regime turbulento em que a velocidade de combustão aumenta com a elevação do número de Reynolds.

2.6.1 Propriedades da Chama

De acordo com o processo de combustão, as chamas podem apresentar quatro tipos de zonas (TURNS, 1996; JOSÉ, 2004):

- *Zona interior*

Esta zona também conhecida como região escura, é formada através da mistura (combustível/comburente) antes da reação.

-*Zona azul*

Nesta região ocorre a combustão completa, devido ao consumo total da mistura (combustível/comburente), resultando nos produtos finais da combustão.

- *Zona redutora*

Nesta zona também considerada a de maior intensidade da chama, devido ao seu brilho, ocorre a decomposição do combustível durante o aquecimento, propiciando o desprendimento do carbono, o que favorece a forma da chama ser de característica luminosa.

- *Zona oxidante*

Esta região é considerada a zona externa da chama, onde ocorre o contato desta com o ar atmosférico, tendo o monóxido de carbono (CO) e os demais produtos oriundos da zona redutora, queimados e transformados em dióxido de carbono (CO_2).

Estudos reportados na literatura relatam as principais características das chamas, dentre estas existem três tipos: pré-misturada, não pré-misturada e parcialmente pré-misturada.

2.6.1.a Chama Pré-Misturada

Estas chamas são formadas quando o combustível e o comburente (oxidante) interagem, em nível molecular, antes de entrar no ambiente de combustão e ocorrer uma reação química, possibilitando no queimador a formação de uma fina chama (Figura 9).

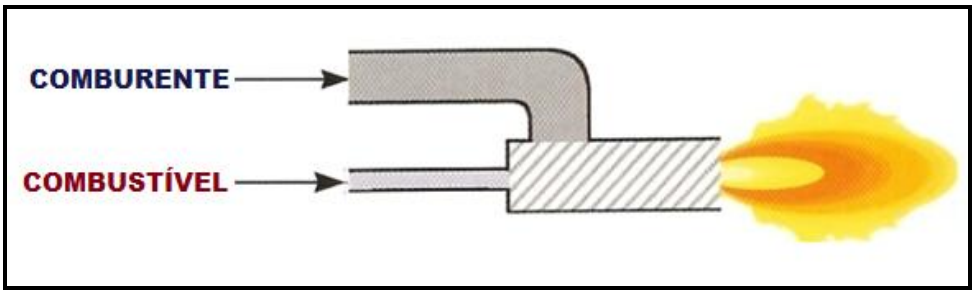


Figura 9: Esquema de um queimador pré-misturado (BAUKAL *et al*., 2001).

No processo de combustão, se a mistura (combustível/comburente) for laminar, a velocidade dessa combustão pode ser controlada de acordo com a cinética da reação. E, se a vazão de alimentação do combustor for inferior à vazão da combustão, a chama tende para a região interna do combustor possibilitando o consumo total do combustível, fenômeno também conhecido como retorno da chama (flash back, em inglês), acarretando acidentes inesperados em determinados processos. Normalmente, nestes combustores são instalados “titular da chama” ou “flame holder, em inglês” que é um componente característico de um motor a jato (BAUKAL *et al*., 2001).

2.6.1.b Chama não Pré-Misturada

Neste tipo de chama, o combustível/comburente na etapa inicial está separado (Figura 10). Mas, no início da combustão estes reagentes são misturados, propiciando a formação da chama, a qual consiste em uma região de liberação de calor onde prevalece a difusão molecular. Essas chamas podem ser do tipo laminar ou mesmo turbulentas, de acordo com o perfil de velocidade da chama na combustão e é bastante utilizada em fornos industriais o que evita o “flash-back” (BAUKAL *et al*., 2001).

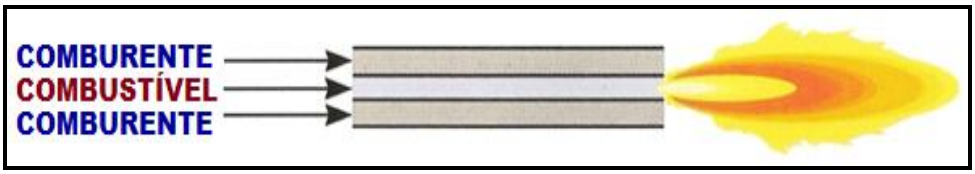


Figura 10: Esquema de um queimador não pré-misturado (BAUKAL *et al*., 2001).

2.6.1.c Chama Parcialmente Pré-Misturada

Nesta chama, ocorre a pré-mistura combustível/comburente antes da etapa de combustão a nível molecular. Esta pré-mistura facilita a estabilidade da chama devido muitas vezes a perturbações turbulentas, como também minimiza o efeito do "flash-back". Este tipo de combustor representado na Figura 11 apresenta características de acordo com chamas não pré-misturadas e chamas totalmente pré-misturadas (BAUKAL *et al*., 2001).

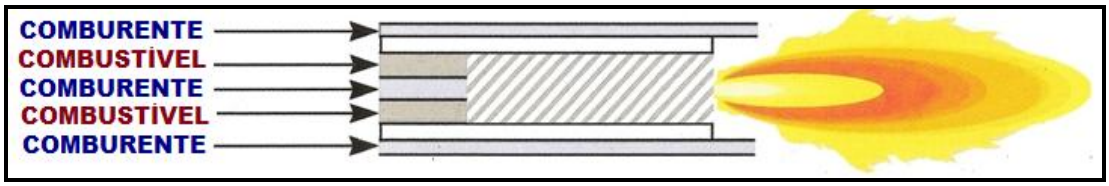


Figura 11: Esquema de um queimador parcialmente pré-misturado (BAUKAL *et al*., 2001).

2.6.2 Avaliação do Excesso de Ar/Razão Equivalente

Segundo os métodos assumidos por Oliveira (2009) a Equação (52) é utilizada quando os hidrocarbonetos e o ar, no momento da combustão, apresentam o comportamento de gases ideais.

$$n_i = \frac{PV_i}{RT} \tag{52}$$

sendo: n_i a massa molar da espécie "i" em condições estequiométricas, e V_i o volume da mesma, P a pressão, T a temperatura e R a constante dos gases. Uma vez que no momento da reação, as misturas dos gases se encontram nas mesmas

condições de temperatura e pressão, e em condições estequiométricas, obtêm-se a seguinte relação representada nas Equações (53) e (54):

$$\frac{n_{HC}}{n_{ar}} = \frac{Q_{HC}}{Q_{ar}} \tag{53}$$

sendo: n_{HC} o número de mols de hidrocarboneto, n_{Ar} o número de mols do ar, Q_{HC} a vazão volumétrica do hidrocarboneto e Q_{Ar} a vazão volumétrica do ar.

ou

$$\frac{n_{HC}}{n_{ar}} = \frac{Q_{HC}}{Q_{ar}^{esteq}} \tag{54}$$

sendo: n_{HC} o número de mols de hidrocarboneto, n_{Ar} o número de mols do ar, Q_{HC} a vazão volumétrica do hidrocarboneto e Q_{ar}^{esteq} a vazão volumétrica do ar estequiométrico.

O excesso de ar pode ser calculado pela Equação (55):

$$E = \frac{Q_{ar}}{Q_{ar}^{esteq}} - 1 \tag{55}$$

sendo: Q_{Ar} a vazão volumétrica do ar e Q_{ar}^{esteq} a vazão volumétrica do ar estequiométrico.

Fazendo uso da Equação (54), obtém na Equação (56):

$$E = \frac{n_{HC}}{n_{ar}}\left(\frac{Q_{ar}}{Q_{HC}}\right) - 1 \tag{56}$$

sendo: n_{HC} o número de mols de hidrocarboneto, n_{Ar} o número de mols do ar, Q_{Ar} a vazão volumétrica do ar e Q_{HC} vazão volumétrica do hidrocarboneto.

Por sua vez, a razão equivalente (ϕ) é definida conforme a Equação (57) (HILSDORF *et al.*, 2004):

$$\phi = \frac{1}{1+E} \tag{57}$$

sendo: ϕ a razão equivalente e E o excesso de ar.

Em processos industriais, o oxigênio necessário para a combustão é fornecido pela injeção de ar (21% de oxigênio e 79% de uma mistura de nitrogênio, hidrogênio, argônio e dióxido de carbono) na corrente que alimenta o queimador (OLIVEIRA, 2009).

2.6.3 Limites de Flamabilidade do Gás Natural

Segundo Baukal *et al*. (2001), para que um combustível mantenha uma propagação de chama estável é necessário que esta mistura Combustível/Comburente proporcione energia química suficiente para superar a energia mínima de ignição da chama. Isso conduz aos conceitos dos limites de flamabilidade.

O Limite Inferior de Flamabilidade (LIF) é definido como a quantidade mínima de um comburente capaz de propiciar a mistura Combustível/Comburente uma energia suficiente para superar a energia de ignição da chama. Já o Limite Superior de Flamabilidade (LSF), é definido como o limite máximo, onde a quantidade de Comburente na mistura é suficiente para gerar uma propagação de chama.

Nas misturas de gases, como o gás natural, a estimativa dos limites de flamabilidade é obtida com o uso da regra de Le Châtelier, definidas pelas Equações (58) e (59).

$$LIF = \left(\frac{Q_{ar}}{Q_{GN}} \right)_{LIF} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n} y_i \left(\frac{1}{LIF_i} \right)} \quad (58)$$

sendo: LIF o Limite Inferior de Flamabilidade, Q_{Ar} a vazão volumétrica do ar e Q_{GN} a vazão volumétrica do gás natural.

$$LSF = \left(\frac{Q_{ar}}{Q_{GN}} \right)_{LSF} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n} y_i \left(\frac{1}{LSF_i} \right)} \quad (59)$$

sendo: LSF o Limite Superior de Flamabilidade, Q_{Ar} a vazão volumétrica do ar e Q_{GN} a vazão volumétrica do gás natural.

2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

2.7.1 Planejamento Experimental

A utilização de um planejamento experimental é a atividade estatística mais importante na análise de dados, a qual consiste em obter no experimento uma forma de maior confiabilidade nos resultados adquiridos a partir de uma análise.

De acordo com Galdámez e Carpinetti (2004) e Silva (2007), é sempre relevante definir o significado de parâmetros específicos para análise de dados, a fim de interpretar de forma mais eficaz a técnica de um bom planejamento experimental. São estes:

- Variáveis de Respostas, as quais causam influência direta no experimento provocando mudanças consideráveis em um determinado ensaio;
- Fatores de Controle, que tem por objetivo avaliar os efeitos produzidos nas variáveis respostas, de modo a determinar se tal fator contribui ou não para a determinação do experimento;
- Níveis de Fatores, que são condições operacionais dos fatores de controle, e que irão determinar o delineamento do experimento em seus níveis ótimos;

- Efeito Principal, que consiste na mudança que ocorre junto à variável resposta produzida pelo nível do fator de controle.

A Tabela 8 mostra a informação das variáveis mais importantes em um sistema estudado. Nesta, também se identifica o aumento do conhecimento estudado à medida que se utiliza a técnica mais eficaz para determinado experimento.

Tabela 8: A evolução de um estudo empírico (BARROS NETO *et al*., 2010).

Objetivo	Técnica
Avaliação da influência de variáveis	Planejamentos fatoriais completos
Triagem de variáveis	Planejamentos fracionários
Construção de modelos empíricos	Modelagem por mínimos quadrados
Otimização	Metodologia de superfície de resposta (RSM)
Construção de modelos mecanísticos	Dedução a partir de princípios gerais

2.7.2 Planejamento Fatorial Completo

Neste planejamento pretende-se avaliar quantitativamente tanto a influência sobre a resposta de interesse, quanto às possíveis interações entre os fatores (BARROS NETO *et al*., 2010).

É imprencidível na determinação de um planejamento fatorial especificar os níveis estudados, ou seja, o número de ensaios necessários para se fazer um planejamento fatorial 2^k completo, o qual aumenta significativamente com o k, número de fatores investigados. Logo, com a variação dos níveis, tem-se uma investigação de um determinado fator k. Para k fatores, por exemplo, k variáveis controladas pelo experimentador, um planejamento completo de dois níveis exige a realização de $2x2x2x...2$ (k vezes) = 2^k ensaios diferentes, sendo chamado de planejamento fatorial 2^k (BARROS NETO *et al*., 2010). Assim, em um planejamento

fatorial completo ocorrem todas as combinações possíveis, dos níveis existentes em cada fator.

2.7.3 Planejamento Fatorial Fracionário

Este tipo de planejamento pode ser usado com a finalidade de estudar os efeitos dos números de fatores, a partir de um número de ensaios bem menor, que representa uma fração da quantidade de ensaios realizados em um planejamento fatorial completo. Com sete fatores, por exemplo, um planejamento fatorial completo exigiria (2^7= 128) ensaios, enquanto na forma fracionada este valor pode possibilitar a obtenção da informação desejada em um menor número possível de ensaios. Isso pode ocorrer por dois motivos (BARROS NETO *et al*., 2010):

- O número de fatores de elevada ordem aumenta o número de interações, que em grande parte tem valores pequenos e não significativos;
- O aumento do número de fatores eleva as chances destes não afetarem significativamente a resposta, qualquer que sejam os efeitos, principais ou de interação.

Sendo assim, os efeitos dessas variáveis não precisam ser determinados e nem analisar todos os ensaios de um fatorial completo. Entretanto, em muitos ensaios, não se pode obter a relação completa de todas as variáveis que prejudicam significativamente a resposta. Para evitar a exclusão de fatores importantes, deve-se analisar o máximo possível de variáveis sem aumentar o número de ensaios, através de um planejamento fracionário, em vez de um fatorial completo (BOX *et al*., 1978).

- *Metades de fatoriais: fração 1/2*

A partir de um fatorial completo do tipo 2^k tem-se a sua metade representada na Equação (60):

$$\frac{1}{2}2^k = 2^{k-1} \tag{60}$$

A Tabela 9 representa um fatorial 2^3 e as suas metades. Naturalmente tem-se $2^{3-1}=2^2=4$ combinações ou tratamentos, embora este tipo de tratamento não tenha utilidade nas análises práticas. Neste exemplo, os tratamentos que apresentam sinais positivos da interação tripla serão a fração principal (a, b, c e abc) e os que apresentam sinais negativos de ABC representa a fração complementar (ab, ac, bc e 1).

Tabela 9: Planejamento experimental com dois níveis e três fatores (2^3) com suas metades.

Tratamentos	Efeitos								Frações
	I	**A**	**B**	**C**	**AB**	**AC**	**BC**	**ABC**	
a	+	+	-	-	-	-	+	+	Principal
b	+	-	+	-	-	+	-	+	
c	+	-	-	+	+	-	-	+	
abc	+	+	+	+	+	+	+	+	
ab	+	+	+	-	+	-	-	-	Complementar
ac	+	+	-	+	-	+	-	-	
bc	+	-	+	+	-	-	+	-	
1	+	-	-	-	+	+	+	-	

A partir da coluna ABC tem-se o gerador de frações principal ($I = ABC$) e complementar ($I = -ABC$).

De acordo com a fração principal, tem-se uma estimativa dos efeitos principais dos referidos fatores (A, B e C), através dos contrastes representados na Equação (61):

$$l_A = \frac{1}{2}(a - b - c + abc);$$

$$l_B = \frac{1}{2}(-a + b - c + abc);$$

$$l_C = \frac{1}{2}(-a - b + c + abc) \qquad (61)$$

-Quartos de fatoriais: fração 1/4

Nesse caso, para um quarto da fração têm-se representado na Equação (62):

(62)

sendo também conhecida como frações 2^{K-2}.

- *Frações* 2^{K-p}

A partir de p geradores independentes e em "2^{p}–p–1" existe a possibilidade da ocorrência de interações para este caso.

2.7.4 Métodos dos Mínimos Quadrados

De acordo com o modelo de regressão linear, é comum relacionar, por exemplo, uma variável Y, denominada de variável resposta (dependente), com uma variável X, denominada de variável explicativa (independente). Logo, uma equação de primeiro grau esta apresentada na seguinte Equação (63) (BARBETTA *et al*., 2010):

$$Y = \alpha + \beta X \tag{63}$$

onde α e β são os parâmetros do modelo (estimativas), sendo α o coeficiente linear e β o coeficiente angular.

A partir de um conjunto de observações (x_1, y_1), (x_2, y_2),...,(x_n, Y_n), pode-se aplicar a seguinte expressão de acordo com a Equação (64):

$$Y_i = \alpha + \beta X_i + \varepsilon_i \tag{64}$$

Sendo ε_i o erro aleatório da i-ésima observação (i=1,2,...,n).

Com as estimativas (α e β) a partir do conjunto de observações ((x_1, y_1), (x_2, y_2),...,(x_n, Y_n)), é importante encontrar a reta que passe em vários pontos observados o mais próximo possível (BARBETTA *et al*., 2010).

O método dos mínimos quadrados é o mais utilizado para estimar os parâmetros do modelo, o qual minimiza o comprimento total dos segmentos verticais (Figura 12). Neste método, têm-se a localização da reta de tal forma que a soma dos quadrados dos resíduos seja mínima, por isso é chamado de “ajuste por mínimos quadrados” também conhecido por “análise de regressão” (BARROS NETO *et al*., 2010).

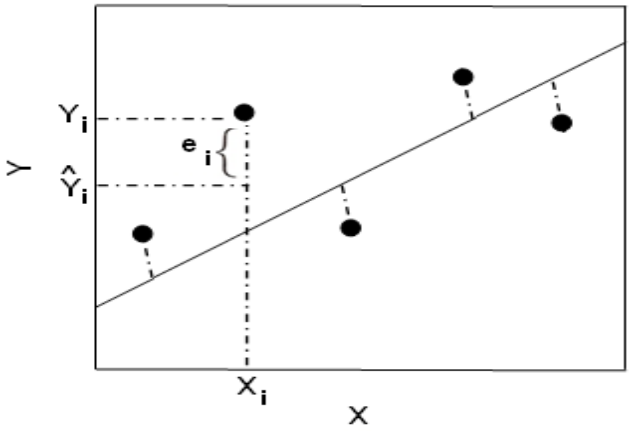


Figura 12: Resíduos de um modelo linear.

O erro (resíduo) aleatório da i-ésima observação (i=1,2,...,n) está representada na Equação (65):

$$\varepsilon_i = Y_i - (\alpha + \beta X_i) \tag{65}$$

Este método consiste em obter as estimativas α e β a fim de minimizar a expressão, conforme a Equação (66) (BARBETTA *et al*., 2010):

$$S = \sum_{i=1}^{n} [Y_i - (\alpha + \beta X_i)]^2 \tag{66}$$

isso pode ser feito igualando as derivadas parciais a zero, de acordo com a Equação (67):

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial S}{\partial \beta} = 0 \tag{67}$$

resultando nas seguintes estimativas para α e β, as quais são denominadas “a” e “b”, respectivamente, de acordo com as Equações (68) e (69) (BARBETTA *et al*., 2010):

(68)

(69)

A diferença entre os valores observados e os previstos é chamada de resíduo, conforme a Equação (70):

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \tag{70}$$

2.7.5 Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) e Curva de Contorno

Essa técnica é otimizada em planejamentos fatoriais e apresenta duas etapas: “modelagem” e “deslocamento”, as quais são repetidas quando necessárias, a fim de obter a condição de otimização da superfície analisada (BARBETTA *et al*., 2010; BARROS NETO *et al*., 2010).

Na modelagem, por exemplo, o ajuste dos modelos simples (lineares ou quadráticos), é realizado para obter respostas dos planejamentos fatoriais. Já no deslocamento tem-se o caminho percorrido de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória obtida pelos resultados variando de forma mais intensa.

A partir da descrição gráfica do modelo ajustado, denominada como “superfície de respostas”, assim como a projeção de seus cortes através do plano dos fatores gerando as curvas de contorno, pode-se simplificar a interpretação dos resultados.

De modo geral, podemos representar o relacionamento existente entre uma variável resposta de interesse (y) e k fatores do processo (x_1, x_2,..., x_k), por uma expressão, conforme representado na Equação (71):

$$y = f(x_1, x_2, ..., x_k) + \varepsilon \quad (71)$$

onde "ε" representa um componente de erro aleatório, que leva em consideração a mudança observada na variável resposta que não é explicada pelos fatores x_1, x_2,..., x_k. A função "*f*" é definida como uma superfície de resposta. Na maioria das situações práticas, a forma matemática da função "*f*" não é conhecida, sendo então necessário estimá-la por meio do emprego de dados amostrais. É difícil encontrar uma função que seja adequada para descrever a relação existente entre x_1, x_2,..., x_k e y, em todas as possíveis condições de operação do processo. Logo, é importante a atenção em faixas estreitas de valores das variáveis x_1, x_2,..., x_k, de forma que seja possível ajustar equações simples, tais como polinômios de primeira e segunda ordem, que forneçam informações sobre como conduzir o processo para encontrar a região ótima de operação. É importante destacar que na maioria das situações, a determinação de "*f*" não constitui o interesse principal do estudo, sendo apenas uma etapa necessária para a obtenção da condição ótima na qual o processo deve ser atuado (BARROS NETO *et al*., 2010).

A influência do tipo de fator analisado em um planejamento experimental com a utilização do software *Statistica* é de suma importância, devido o subsídio da Análise de Variância-ANOVA (MONTGOMERY; BETTENCOURT, 1977). Na ANOVA ocorre uma análise na variabilidade das médias e das observações entre os grupos, como também na distribuição de Fischer (F), com nível de significância de aproximadamente α= 0,05, comumente atribuídos nos critérios para produção industrial (LIMA FILHO, 2010).

2.7.6 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

Delinear um experimento é avaliar os possíveis efeitos das suas variáveis independentes (fatores) na condução de um ensaio, através de uma variável resposta. Este tipo de delineamento é de característica simétrica e de segunda

ordem, que constitui o fatorial (2^k), apresentando um ou mais pontos centrais, e os pontos axiais, tendo a finalidade de reduzir o número de ensaios, obtendo normalmente um erro mínimo nos experimentos. Nesses processos, costuma-se repetir o ponto central, a fim de melhorar as estimativas dos efeitos quadráticos e aumentar os graus de liberdade para o erro, além de muitas vezes requerer poucos ensaios para a sua realização em relação aos fatoriais completos (MATEUS *et al*., 2001).

A principal característica de um Delineamento Composto Central está na otimização do sistema, e, então, avaliar o delineamento de acordo com os pontos axiais e a parte curvilínea formada durante a resposta otimizada do processo. Nesse delineamento, existem para um determinado número de fatores, os ortogonais, não ortogonais e/ou rotacionais, podendo ser divididos de forma ortogonal em blocos, tendo a possibilidade de trabalhar com poucas combinações entre os seus fatores e níveis (MATEUS *et al*., 2001; CHAVES, 2008).

Dados reportados na literatura mostram três possibilidades para a condução de ensaios que apresentam duas ou três variáveis: Análise Univariada, Matriz com todas as possíveis combinações e Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

Na Análise Univariada (Figura 13a), existe a opção por avaliar um fator por vez (one-at-a-time, em inglês) em diversas possibilidades, fixando-se as outras variáveis do processo, não sendo possível observar os efeitos de interação entre as variáveis, dificultando em muitos processos, na obtenção de resposta para o problema experimental, devido à limitação no espaço de soluções (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

A partir de uma matriz (Figura 13b), se adquire uma combinação de todos os fatores envolvidos no processo até a obtenção de uma resposta, devido à possibilidade de mapear toda a região experimental, embora necessite de um grande número de ensaios (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

No Planejamento Experimental Fatorial (Figura 13c), também conhecido como Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) é bastante comum em experimentos com variáveis independentes, pois englobam diversas combinações entre os níveis a partir de dois fatores, além de apresentar a vantagem de fornecer o

maior número possível de graus de liberdade para o resíduo, como por exemplo, os delineamentos em esquema fatorial 2^K, que apresentam k fatores, todos com dois níveis. Neste planejamento fatorial, costuma-se utilizar um número menor de medidas, explorando todo o espaço experimental para obtenção de respostas de dados práticos (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

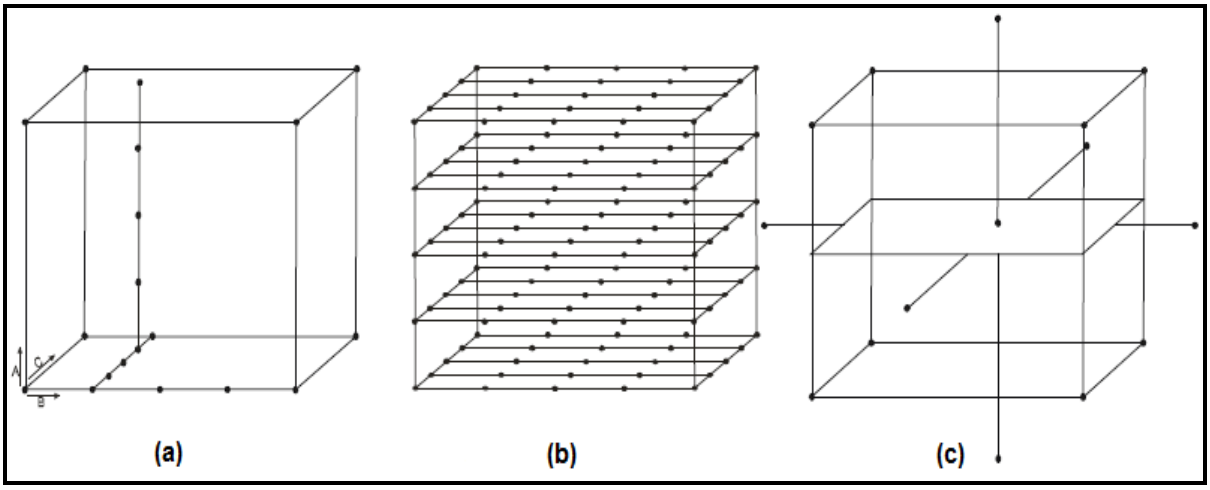


Figura 13: a) Análise Univariada, **b)** Matriz (combinações de todas as variáveis) e **c)** Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

No planejamento fatorial completo com três variáveis independentes (k), não é recomendado um fatorial fracionado, sendo utilizado um DCCR, também conhecido como “Planejamento Estrela” para a realização de dezessete ensaios: oito fatoriais (vértices do cubo), seis nos pontos axiais (avaliar o modelo de segunda ordem) e três nos pontos centrais (a fim de determinar com o erro experimental a reprodutibilidade do processo). Assim, a obtenção de um modelo matemático, quando validado estatisticamente, é fundamental na aquisição de uma Superfície de Resposta para esclarecer as ótimas condições do método (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

2.7.6.a Adição de Pontos Centrais

Para obter uma aproximação da inferência estatística, é comum a repetição de pontos fatoriais no espaço experimental, o que possibilita tanto o cálculo de resíduos quanto do erro padrão e das estimativas através de intervalos nas

respectivas análises. A repetição também no ponto central, por exemplo, é bastante eficaz na obtenção das respostas entre os níveis atribuídos aos fatores, melhorando a qualidade do processo em termos de precisão e exatidão, pois permite avaliar a variação do erro experimental quando não se tem réplicas nos referidos ensaios dos pontos fatoriais (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

É fundamental o uso de repetições dos ensaios nos pontos fatoriais, como também análises em triplicatas no ponto central. Contudo, nem sempre isso se torna possível para determinados ensaios, devido:

• Ao elevado custo operacional;
• A uma grande infraestrutura desde a manutenção dos equipamentos e de sua instalação;
• A um maior tempo operacional na preparação e realização dos ensaios em determinados tipos de processos.

2.7.6.b Adição de Pontos Axiais

É comum expressar um polinômio de segunda ordem com coeficientes reais na variável x, a fim de ajustar dados experimentais, conforme a Equação (72):

$$p(x) = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + e \quad (72)$$

onde: a_0, a_1, a_2,..., a_n são números reais, denominados coeficientes do polinômio. O coeficiente a_0 é o termo constante. Define-se o modelo polinomial de modo geral a partir da Equação (73):

$$p(x) = a_o + \sum_j a_j x_j + \sum_{i<j} a_{ij} x_i x_j + \sum_j a_{jj} x_j^2 + e \quad (73)$$

Na Equação (73) existe um polinômio que apresenta 6 parâmetros, sendo “4 pontos fatoriais e a média dos pontos centrais”, o que possibilita 5 valores insuficientes para estimar os 6 parâmetros, sendo necessário adicionar ao fatorial 2^k,

2^2 = 4 pontos axiais gerando um Delineamento Composto Central (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

Os pontos axiais são definidos através de pontos (±α), onde $\alpha=(2^k)^{1/4}$, também denominado DCCR. Sendo assim, um DCCR com 2 níveis apresenta, "(2^k) pontos fatoriais + (2xk) pontos axiais + um número eventual de pontos centrais". Na Tabela 10 a seguir estão representados os referidos valores de α para determinados tipos de níveis (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

Tabela 10: Valores definidos de α para determinados níveis k.

k	2	3	4	5	6
α	± 1,4142	± 1,6818	± 2,0000	± 2,3784	± 2,8284

A Figura 14 exemplifica um esquema de um DCCR para 3 variáveis independentes, sendo "(2^3 = 8) pontos fatoriais + pontos centrais + (2x3 = 6) pontos axiais".

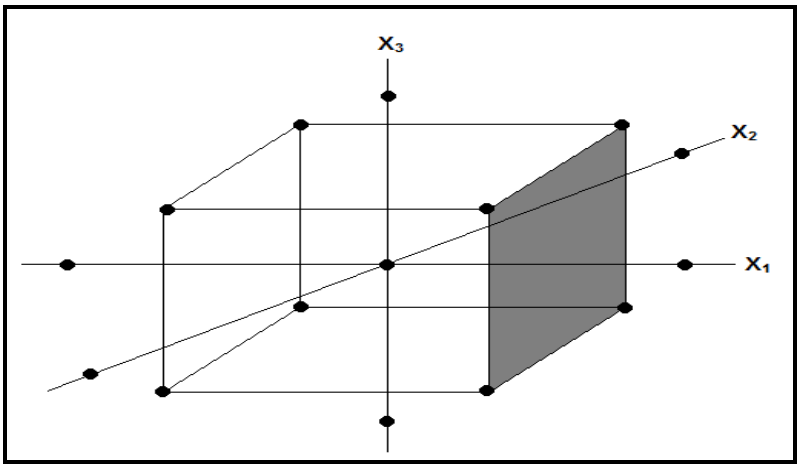


Figura 14: Esquema de um DCCR com 2 níveis e 3 fatoriais (2^3).

Na Tabela 11 esta representado um DCCR com um fatorial completo (2^3) utilizando possíveis valores para um planejamento experimental, incluindo 6 pontos axiais e 6 repetições no ponto central, que totaliza 20 ensaios com as possíveis respostas variadas de acordo com cada ensaio (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

Na etapa de otimização de um processo é importante à realização de um experimento para a obtenção de respostas; calcular os possíveis efeitos das

variáveis independentes, os erros e analisar estatisticamente; elaborar na execução de um DCCR modelos preditivos das respostas em função das variáveis independentes; realizar o teste “ANOVA” a fim de observar o melhor ajuste do modelo para calcular as possíveis respostas e os desvios entre os dados experimentais e os preditos; gerar as superfícies de respostas e as curvas de contorno a fim de obter a otimização dos resultados operacionais das variáveis do processo e validar esses resultados experimentais através de ensaios nas condições de otimização antes da utilização em escala industrial (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

Tabela 11: Valores codificados de um DCCR com um fatorial “2^3”.

ENSAIOS	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	-1,68	0	0
10	+1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	+1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	+1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

2.8 MODELAGEM POR REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

2.8.1 Redes Biológicas

O cérebro humano é composto por aproximadamente 10^{11} neurônios. Todos os neurônios de um sistema nervoso apresentam habilidade de processar e se comunicar com vários outros paralelamente, até a realização de determinadas funções. Os neurônios biológicos apresentam três etapas: o corpo celular, os dendritos e o axônio. Os dendritos são responsáveis em receber as informações (impulso nervoso) de outros neurônios onde toda a informação é computada e enviá-las para o corpo celular. Esses impulsos nervosos são transmitidos através do axônio até os dendritos dos próximos neurônios, sendo essa conexão chamada “sinapse”, formando as redes neurais biológicas. A “sinapse química” é considerada a mais comum (LUDWIG Jr.; MONTGOMERY, 2007). A Figura 15 representa o esquema de um neurônio biológico.

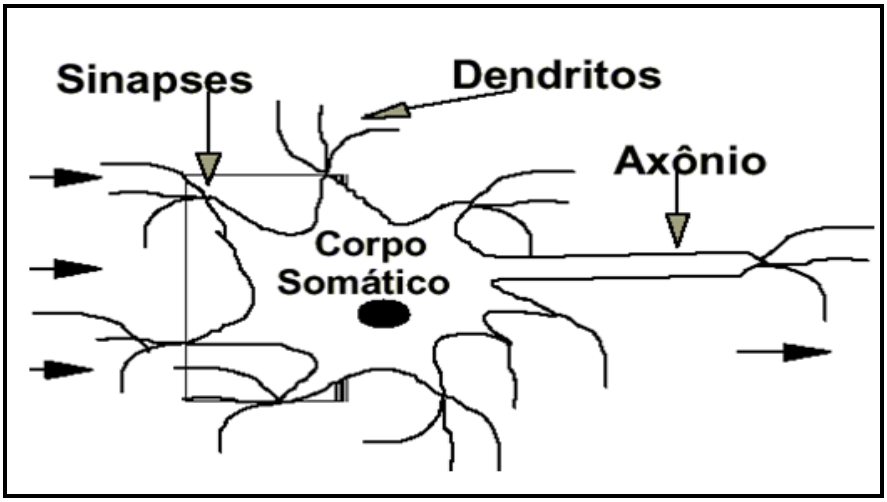


Figura 15: Esquema dos componentes que constituem um neurônio biológico.

As respostas obtidas dos neurônios pré-sinápticos são distribuídas para o corpo do neurônio pós-sináptico, os quais são comparados com os outros sinais recebidos pelo mesmo. Quando a excitação do neurônio é elevada, a célula produz um impulso, o qual é transferido para os neurônios pós-sinápticos. Esse sistema é característico na maioria das funções realizadas no cérebro (BRAGA *et al*., 2007; HAYKIN, 2001).

2.8.2 Redes Neurais Artificiais

As Redes Neurais Artificiais (RNAs), também chamadas “conexionismo” ou “sistema de processamento paralelo e distribuído”, composto por neurônios artificiais, tem como principal finalidade, avaliar determinadas funções matemáticas (normalmente não lineares). Essa estrutura cibernética não- algoritma relembram as características do cérebro humano, interligadas por infinitas conexões sinápticas as quais estão associadas a pesos, que são capazes de armazenar a informação obtida pelo modelo, além de ponderar a entrada fornecida pela rede por cada neurônio.

As RNAs são capazes de solucionar problemas que passam inicialmente na etapa de “aprendizagem da rede” a partir de um conjunto de dados experimentais, em que valores de entrada são fornecidos a fim de representar uma resposta satisfatória para o problema, pois se têm a análise do erro médio quadrático mostrado quando os dados são fornecidos para validação, a fim de saber se a rede funciona corretamente. Entretanto, as redes neurais se apresentam como uma “caixa preta”, o que impossibilita saber como uma rede conseguiu determinada resposta, ou qual a importância de um peso sináptico para um resultado, como por exemplo, uma rede de múltiplas camadas (BRAGA *et al*., 2007; HAYKIN, 2001). A Figura 16 representa o esquema básico de um modelo não linear que forma a base de uma RNA.

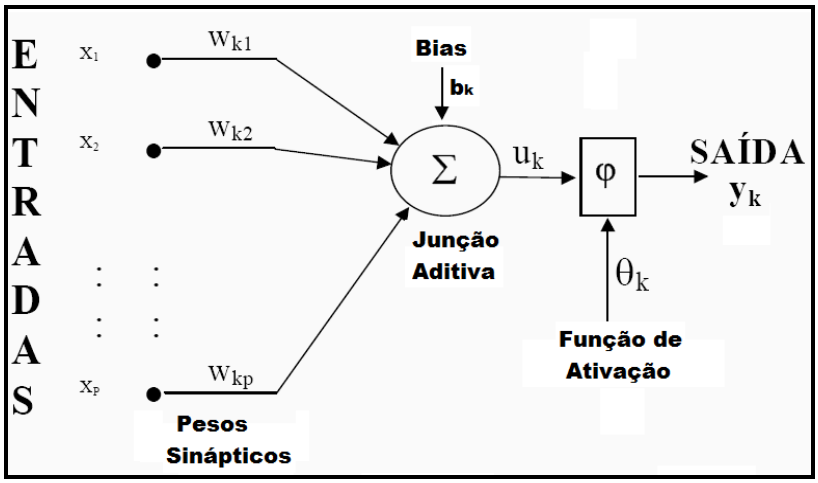


Figura 16: Esquema dos componentes que constituem uma RNA.

Nesta, tem-se um conjunto de sinapse, que é caracterizada por um peso. Na entrada desta sinapse, os dados (x_j) que está conectada ao neurônio (k) são multiplicados pelo peso sináptico (w_{kj}). O peso sináptico de um neurônio artificial varia entre intervalos com valores negativos e positivos, o que diferencia de uma sinapse do cérebro humano. Os sinais de entrada são somados e ponderados pelas sinapses do neurônio e uma função de ativação (φ) define e limita a amplitude de resposta na saída (y_k) do neurônio a um valor finito, podendo ser unitário fechado [0,1] ou alternativo [-1,1]. O bias (b_k) pode aumentar ou reduzir a entrada da função de ativação, de acordo com o valor positivo ou negativo (HAYKIN, 2001). As Equações (74) e (75) a seguir representa em termos matemáticos a descrição de um neurônio (k):

$$u_k = \sum_{j=1}^{m} w_{kj} x_j \tag{74}$$

$$y_k = \varphi(u_k + b_k) \tag{75}$$

2.8.2.a Funções de Ativação

A função de ativação (φ) gera a saída (y) do neurônio de acordo com os valores dos vetores peso (w_i) e dos dados de entrada (x_i). Esta função pode ser: do tipo “degrau” deslocada do limiar de ativação (θ) em relação à origem representada na Equação (76) e (Figura 17a); do tipo “sigmoidal” com uma região semilinear, conforme a Equação (77) e (Figura 17b), importante na aproximação de funções contínuas onde β é a inclinação da função, como exemplo a função degrau; do tipo “linear” apresentado na Equação (78) e (Figura 17c); do tipo “gaussiana” onde μ é o centro (ponto médio) e r é o raio de abertura da função, de acordo com a Equação (79) e (Figura 17d).

- *Função de ativação degrau*

$$f(u) = \begin{cases} 1 & \sum_{i=1}^{n} x_i w_i \geq \theta \\ 0 & \sum_{i=1}^{n} x_i w_i < \theta \end{cases} \tag{76}$$

- *Função de ativação sigmoidal*

$$f(u) = \frac{1}{1+e^{-\beta u}} \tag{77}$$

- *Função de ativação linear*

$$f(u) = u \tag{78}$$

- *Função de ativação gaussiana*

$$f(u) = e^{\frac{-(u-\mu)^2}{r^2}} \tag{79}$$

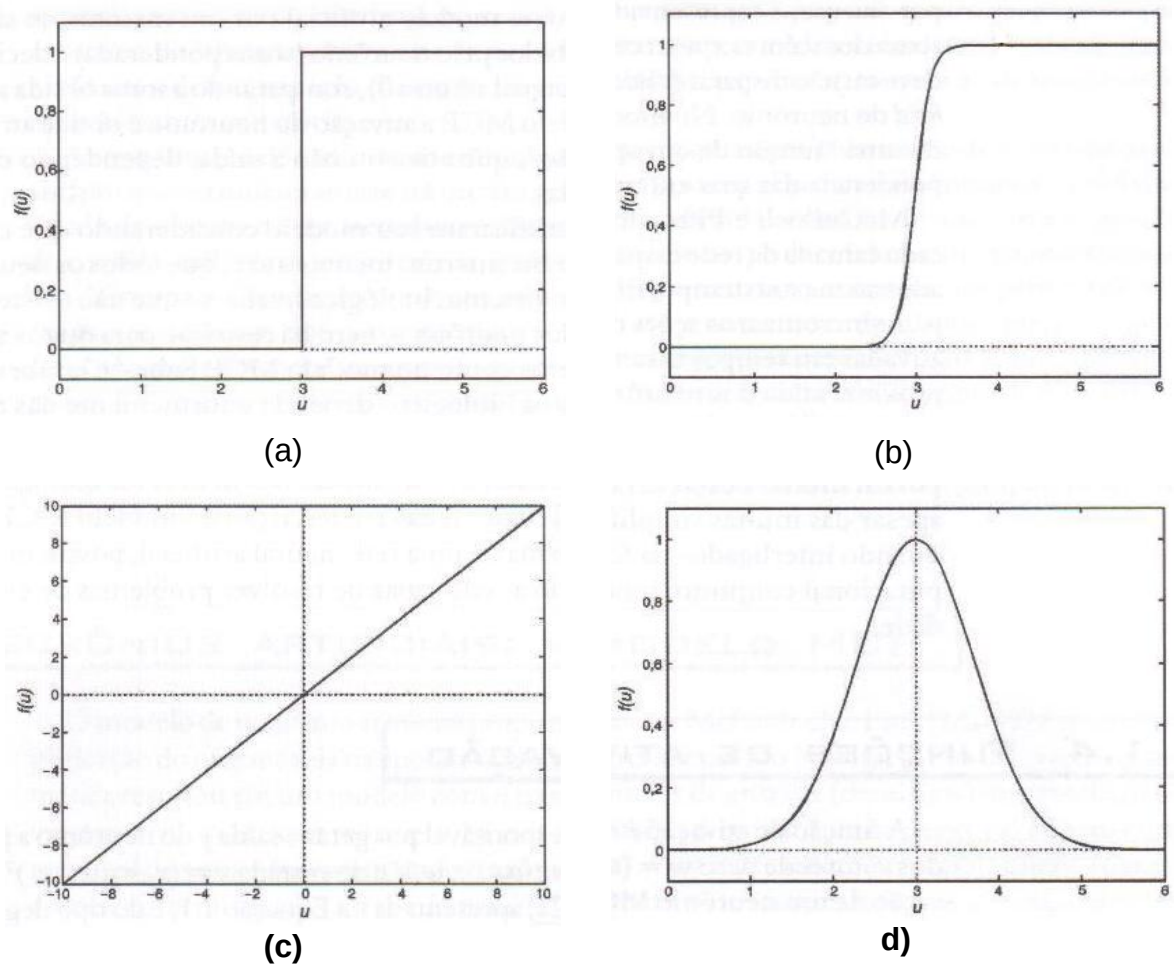


Figura 17: Exemplos de funções de ativação. **a)** degrau, **b)** sigmoidal, **c)** linear e **d)** gaussiana.

2.8.2.b Arquitetura de uma Rede Neural MLP

De acordo com a configuração da Rede Perceptron de Múltiplas Camadas (MLP-Multilayer Perceptron), esta costuma apresentar uma camada de entrada, uma ou mais camadas escondidas de neurônios e uma camada de saída, tendo o sinal de propagação de entrada apenas para frente através de neurônios distribuídos na entrada, na camada escondida e na saída da rede. Na “MLP” utiliza-se para o aprendizado da rede o algoritmo de “retropropagação” de erro, também conhecido como “back-propagation”, o qual obtém uma forma mais correta dos pesos nas saídas dos neurônios em cada camada com atribuições necessárias no sinal de erro, garantindo uma maior convergência no aprendizado da rede (BRAGA *et al*., 2007; HAYKIN, 2001). O princípio do algoritmo de retropropagação de erros é calcular o erro de saída da rede, em seguida, retroalimentar até as camadas intermediárias, a fim de realizar o ajuste dos pesos proporcionais aos valores das conexões entre as camadas. A Figura 18 representa um exemplo da estrutura de uma rede do tipo MLP.

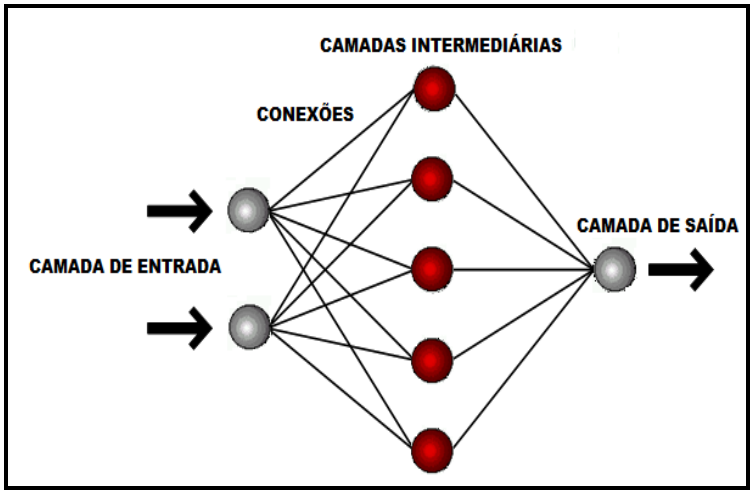


Figura 18: Estrutura de um modelo de rede neural do tipo “MLP”.

As funções sigmoidais (não lineares) de cada neurônio tanto nas camadas intermediárias quanto na composição da sua estrutura em camadas sucessivas da rede, costumam ser utilizadas para uma aproximação da função degrau devido à possibilidade do gradiente descendente necessitar do uso de funções de ativação

contínuas e diferenciais, característico de uma “MLP” (BRAGA *et al*., 2007; HAYKIN, 2001).

As redes neurais do tipo “MLP” podem solucionar problemas de um conjunto de dados com características não lineares. As redes que apresentam duas camadas intermediárias, por exemplo, possibilitam a aproximação de qualquer tipo de função, enquanto a utilização de apenas uma camada intermediária pode aproximar qualquer tipo de função do tipo contínua. A melhor resposta de uma rede neural com relação à aproximação de uma determinada função depende das características da rede, isto é, da quantidade de neurônios atribuídos nas referentes camadas intermediárias (BRAGA *et al*., 2007; HAYKIN, 2001).

A Figura 19 mostra o esquema de uma rede com duas camadas na resolução de problemas de característica não linear separável até a obtenção de respostas linearmente separáveis. Nesta, observa-se o mapeamento das duas camadas da rede MLP com duas transformações consecutivas, sendo H (x; W_H) referente à camada intermediária e Y (H (x; w_H); w_s) correspondente à camada de saída, onde w_H e w_S representam, respectivamente, os vetores pesos das camadas escondidas e de saída, possibilitando a resposta da rede através de um reta. A obtenção da superfície linear através do espaço esquemático da camada escondida é originada a partir da função Y (H (x; w_H); w_s) da camada de saída (BRAGA *et al*., 2007; HAYKIN, 2001).

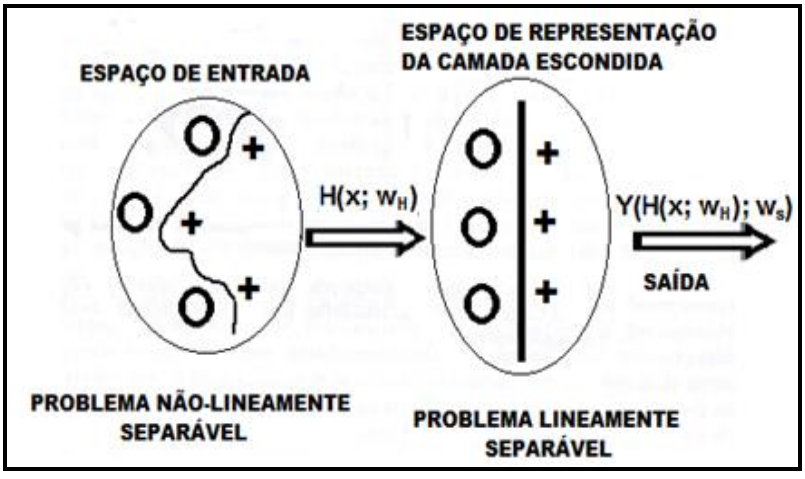


Figura 19: Esquema de uma rede com duas camadas.

Capítulo 3:

Materiais e Métodos

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL E PROCEDIMENTO OPERACIONAL

Os ensaios experimentais realizados ao longo do desenvolvimento deste trabalho de pesquisa envolveram o uso de uma planta semi-industrial que trata efluentes líquidos fenólicos aplicando o método não convencional de oxidação avançada denominada DiCTT.

A estação de tratamento encontra-se instalada no Departamento de Engenharia Química - DEQ da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. A referida estação possui os mesmos elementos constitutivos e apresenta caraterísticas geométricas e capacidades semelhantes à da planta usada inicialmente pela equipe do Prof. Benali e seus colaboradores do Centre de Technologie de l´Énergie de CANMET – Varennes (Canadá). Ao nosso conhecimento, é o segundo protótipo utilizado no mundo.

A Figura 20 mostra a representação esquemática do arranjo experimental usado na condução dos ensaios e na Tabela 12 estão representados todos os acessórios de medição do processo DiCTT. Soluções de fenol, escolhido como o poluente modelo para simular o efluente nos padrões a serem encontrados em situações de campo, foram preparadas em um tanque (Tanque 1 – mostrado em primeiro plano da Figura 21a) provido de um agitador mecânico e de uma bomba de recirculação (Bomba 3). Após a estabilização operacional do sistema, o líquido foi transferido para o tanque de alimentação (Tanque 2) que serve também como tanque de recirculação durante o processo. Do Tanque 2, a solução foi bombeada através de uma bomba de deslocamento positivo (Bomba 1) para o reator (Figura 21b), com altura de 1.359 mm e diâmetro interno de 203 mm, onde ocorre a oxidação termoquímica dos compostos fenólicos em um fenômeno de transferência de massa e calor bifásico (gás/líquido) com reação química, por meio do contato direto entre a lâmina líquida da solução fenólica e os gases quentes contendo os radicais livres (•OH) e (•O), principalmente, resultantes da combustão do gás natural. Em seguida, os gases e a solução saindo do reator passam através de um separador (Figura 21b) onde sofrem separação física. A solução obtida após separação foi recolhida no Tanque 2 e passa novamente no reator por meio de

recirculação com uso da bomba de deslocamento positivo. Os gases de combustão são rejeitados na atmosfera pela chaminé, tendo uma fração destes, controlada por meio da válvula 14 (Figura 20), reinjetada no Tanque 2. Este procedimento de recirculação de gases tem como objetivos principais aquecer mais rapidamente a solução no tanque de recirculação, dissolver o (O_2) em meio líquido, e assim, induzir o processo de oxidação termoquímica dos compostos fenólicos. Uma bomba centrifuga (Bomba 2) foi prevista para garantir uma boa mistura entre a fase líquida e os resíduos gasosos quentes no tanque de recirculação, Tanque 2. A Tabela A1 (Apêndice I) traz a especificação completa dos equipamentos utilizados na instalação experimental do processo DiCTT.

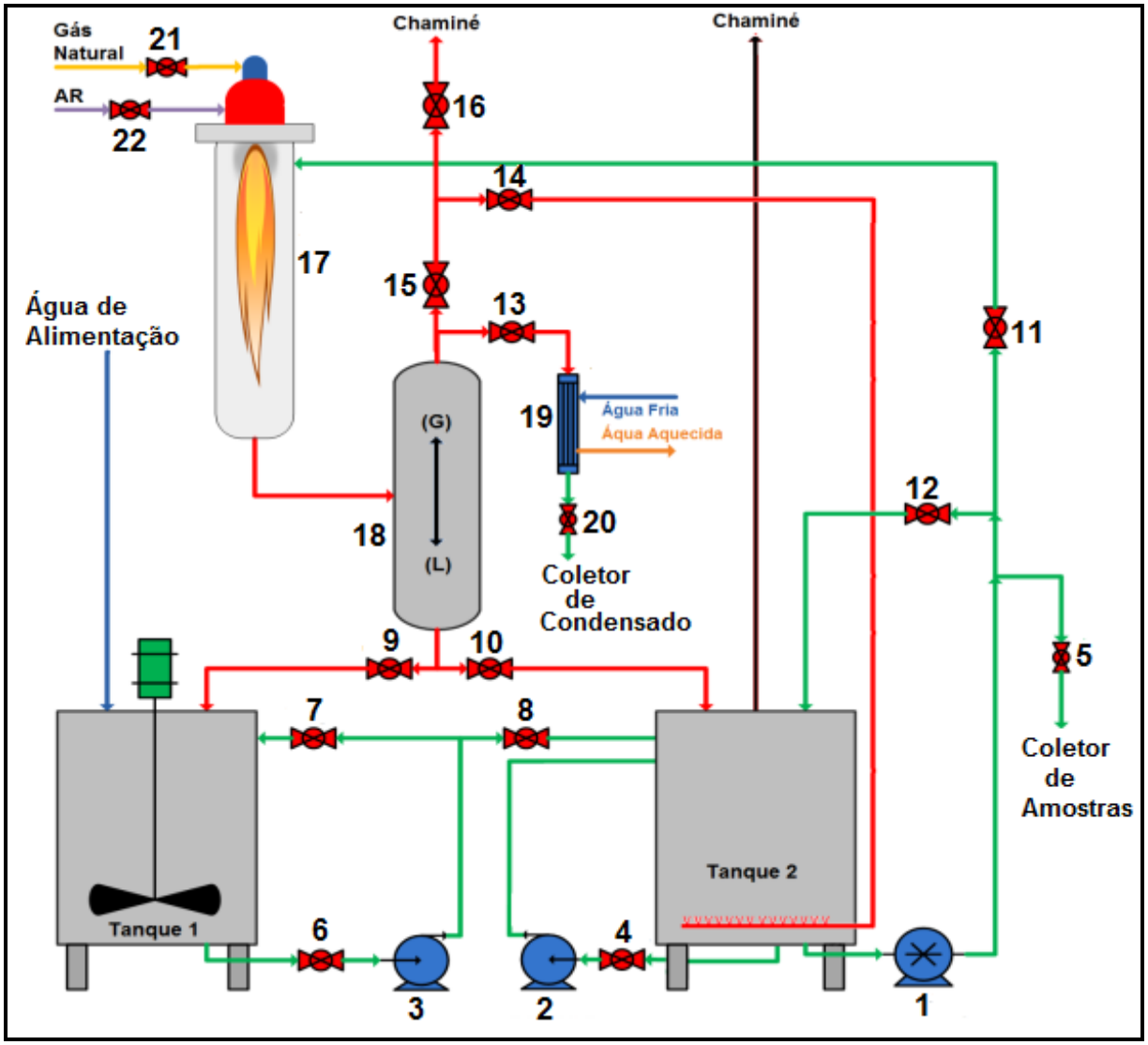


Figura 20: Esquema sucinto da estação semi-industrial de tratamento de efluentes líquidos fenólicos por oxidação termoquímica usando a técnica DiCTT.

Tabela 12: Instrumentação do sistema de medição do processo.

Item	Descrição dos acessórios
1	Bomba de deslocamento positivo
2	Bomba centrífuga
3	Bomba centrífuga
4	Válvula esfera de acionamento automático
5	Válvula esfera de acionamento manual
6	Válvula esfera de acionamento automático
7	Válvula esfera de acionamento automático
8	Válvula esfera de acionamento automático
9	Válvula esfera de acionamento automático
10	Válvula esfera de acionamento manual
11	Válvula esfera de acionamento automático
12	Válvula esfera de acionamento automático
13	Válvula esfera de acionamento automático
14	Válvula gaveta de acionamento automático
15	Válvula gaveta de acionamento automático
16	Válvula esfera de acionamento automático
17	Válvula esfera de acionamento manual
18	Válvula esfera de acionamento automático
19	Válvula esfera de acionamento automático
20	Reator
21	Separador gás/líquido
22	Condensador

Os tanques, as tubulações, o separador e o reator foram confeccionados em aço inox AISI-316, sendo que este último apresenta internamente uma ranhura helicoidal de formato retangular, com largura de 9,5 mm e profundidade de 3,18 mm, no sentido axial que serve como canal para o escoamento do efluente líquido (Figura 22a e 22b).

A chama é do tipo difusa e os reagentes alimentados radialmente. Após o queimador de potência máxima de 50 kW, segue-se uma zona refratária para estabilização da chama de combustão. O ar de combustão foi fornecido por um ventilador axial com potência de 0,22 kW. O reator ainda possui termopares de prospecção instalados em 3 pontos distintos ao longo de seu eixo, para medição da temperatura dos gases, bem como termopares instalados em sua parede que são interligados ao sistema de proteção. A coleta dos compostos fenólicos presentes nos

gases de exaustão foi realizada através do emprego de um condensador (Figura 21b), resfriado com água.

(a) **(b)**

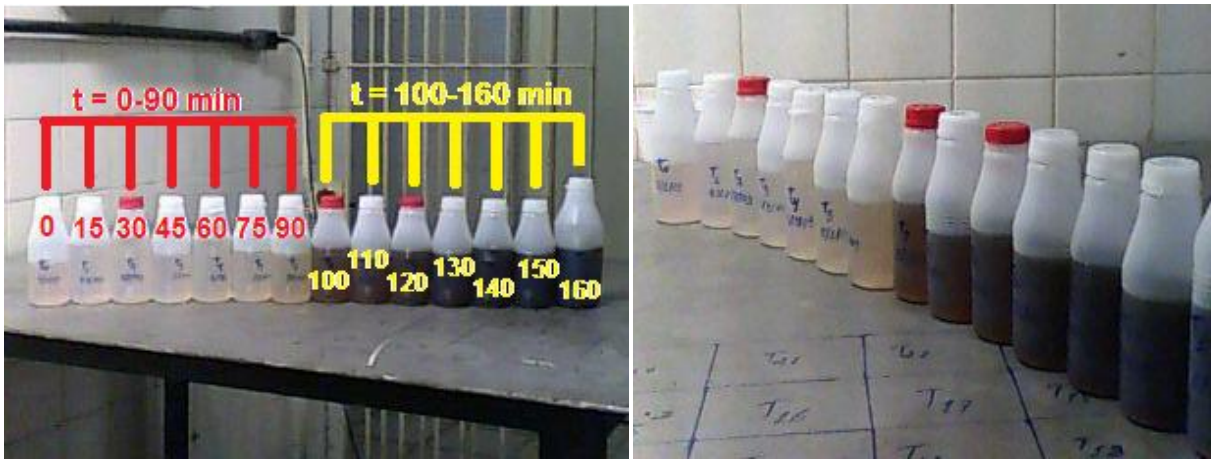
Figura 21: Fotografia da instalação da unidade piloto DiCTT. **a)** Fotografia Lateral da unidade; **b)** Fotografia Frontal da Unidade, enfatizando o Reator (R), o Separador Gás-Líquido (S) e o Condensador (C).

(a) **(b)**

Figura 22: a) Detalhe da ranhura na parede interna do reator; **b)** detalhe da entrada de líquido na ranhura do reator.

Em todos os ensaios experimentais de oxidação termoquímica do fenol, foram coletadas amostras ao longo do tempo operacional (Figura 23a e 23b), sendo observado uma mudança na coloração transparente até praticamente atingir cor preta, evidenciando que ocorreu de fato a oxidação do fenol. Em seguida, as

amostras foram resfriadas, filtradas (papel de filtro de 2 μm) e posterior medição do valor de pH e análise por técnicas de COT e CLAE.



(a) **(b)**

Figura 23: Fotografia das amostras na etapa de degradação do fenol durante a sua oxidação termoquímica ao longo do tempo operacional. **(a)** Fotografia frontal; **b)** Fotografia lateral.

A unidade semi-industrial de tratamento de efluentes líquidos fenólicos foi operada em modo automático, fazendo uso de um software de acompanhamento e de controle das variáveis do processo indicando os demais pontos de controle para abertura de válvulas, níveis e temperaturas (ver Figura 24).

As vazões foram medidas e controladas através de medidores de vazão mássica e por medidores de área variável em conjunto com válvulas de controle acionadas remotamente por um sistema supervisório, cuja tela de controle é mostrada na Figura 24. Durante a operação do sistema, a temperatura do Tanque 2 e o pH da solução foram constantemente monitorados.

A vazão do líquido foi controlada pela válvula 11 com acionamento digital. A medição da vazão pode ser realizada por meio de uma turbina FT03 (representada na tela do software da Figura 24 e descrita no Apêndice I, Tabela A1), ou, paralelamente, por meio de um Rotâmetro Analógico.

A medição da vazão de ar foi fornecida por uma turbina FT01 (ver Figura 24 e descrição no Apêndice I, Tabela A1). Por sua vez, o gás natural passa por um medidor digital de vazão volumétrica FT02 (ver Fig. 24). Em paralelo, as vazões dos gases podem ser efetuadas por meio de Rotâmetros Analógicos.

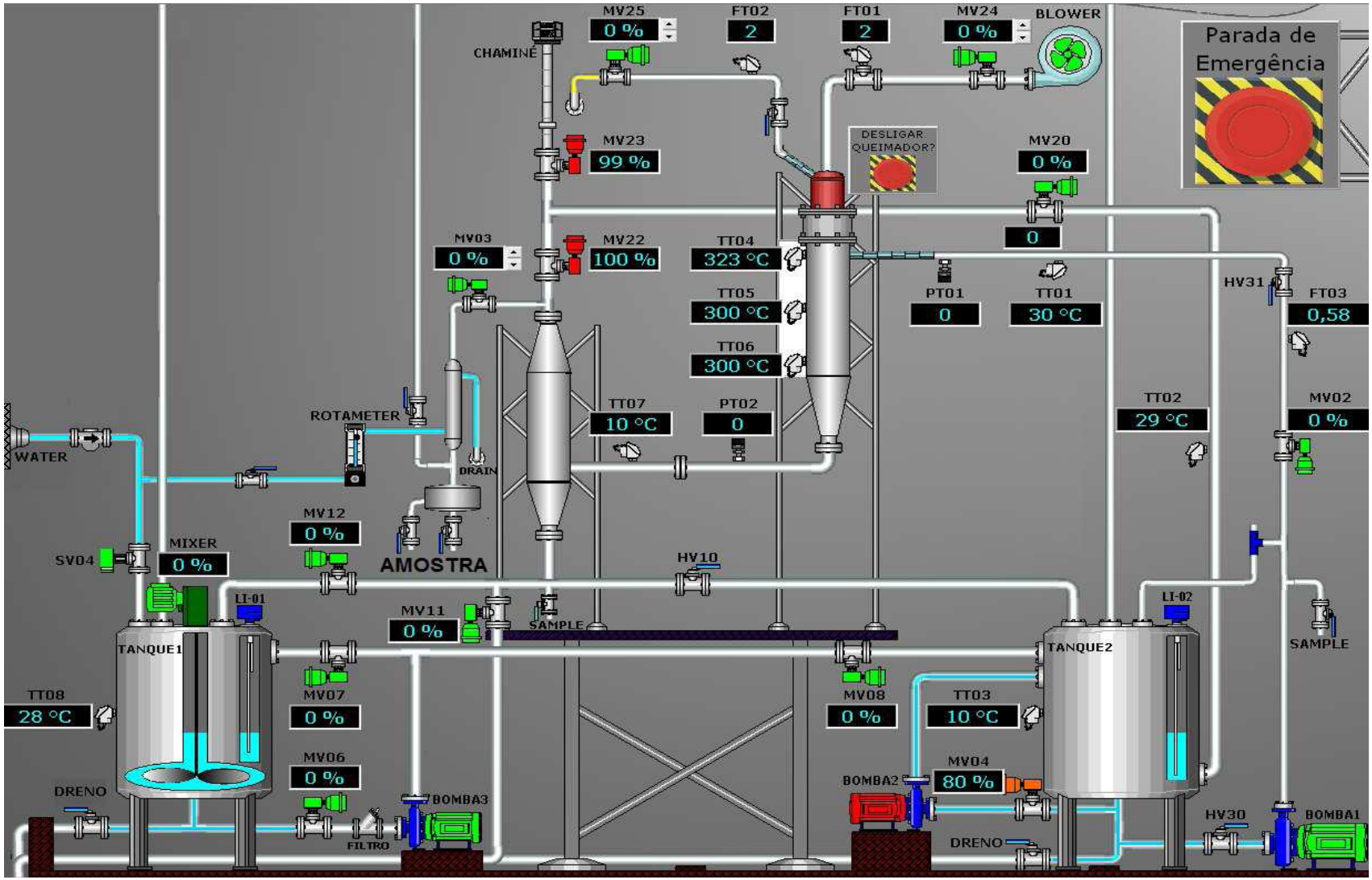


Figura 24: Tela do software de acompanhamento e controle das variáveis do processo no tratamento térmico DiCTT.

3.2 MODOS OPERACIONAIS ADOTADOS

Foram adotados dois modos operacionais: Modo Operacional 1 (MO1) e Modo Operacional 2 (MO2), a fim de otimizar o processo de oxidação termoquímica na operação da planta semi-industrial (DiCTT), com a principal finalidade a obtenção de resultados satisfatórios durante os ensaios. Os modos operacionais MO1 e MO2 são apresentados a seguir:

3.2.1 Modo Operacional 1 (MO1)

O tanque de preparação (Tanque 1) foi preenchido com 250 L de água tratada da Companhia Pernambucana de Saneamento (COMPESA). Após a coleta do branco foi realizada em seguida a adição da quantidade de fenol necessária para a obtenção de uma concentração inicial desejada. A dissolução da massa de fenol foi facilitada através da atuação de um agitador mecânico, que durante 30 min homogeneíza a solução formada. Após este intervalo, foi coletada uma segunda amostra e adicionado ao efluente líquido uma quantidade de peróxido de hidrogênio, correspondente a uma razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio. A nova solução formada foi posta em recirculação e novamente agitada por 30 min. Ao término deste período, o efluente foi transferido para o tanque de alimentação (Tanque 2) e recirculado no mesmo durante todo o processo.

O reator foi então alimentado com o efluente líquido inicialmente a temperatura ambiente (aproximadamente 30ºC), sendo então abertas as válvulas de fornecimento de gás natural para a estação semi-industrial. A vazão de alimentação do efluente líquido foi controlada através da válvula 11 (Figura 24). A medição da vazão de alimentação do efluente líquido pode ser realizada por meio de uma turbina, ou, paralelamente, por meio de rotâmetro analógico. Após cinco minutos do início da alimentação do reator foi coletada uma amostra onde foi tomado como o tempo inicial de processo (t=0 min) e ligado logo em seguida o sistema de combustão.

O combustor foi alimentado por duas correntes, a primeira de gás natural e a segunda de ar com determinado valor de excesso. As válvulas de controle de fluxo do gás natural e do ar, (item 21 e 22, Figura 20), respectivamente, foram abertas

automaticamente e só funcionaram quando foi dada a partida no sistema de combustão. Todo este procedimento foi controlado pelo sistema supervisório. A medição da vazão de excesso de ar foi realizada por uma turbina (FT01, Figura 24). Por sua vez o gás natural passou por um medidor digital de vazão volumétrica (FT02, Figura 24).

Com a partida do sistema de combustão, foram feitos os ajustes necessários da vazão do gás natural bem como do excesso de ar para os valores desejados. A estabilização operacional do sistema foi atingida entre 10 e 20 min, dependendo das vazões de excesso de ar e de gás natural utilizada. Com o intuito do reaproveitamento dos resíduos térmicos dos gases de combustão, uma tubulação ligando a chaminé ao tanque de alimentação dos efluentes líquidos foi prevista para reciclagem dos gases e a consequente elevação mais rápida da temperatura e do aumento mais significativo da taxa de absorção do oxigênio residual da combustão na fase líquida. O controle da quantidade dos gases reciclados foi efetuado, por via de uma válvula tipo solenoide (item 16, Figura 20).

Durante o processo, amostras líquidas contendo os reagentes residuais e os produtos formados durante a termo oxidação foram coletadas na válvula da tubulação de saída, entre a Bomba 1 e a válvula 11, próximo do tanque de alimentação (Figura 20), a cada 15 min durante os 90 min iniciais e a cada 10 min até o término do processo, o qual têm duração de aproximadamente 4 horas. O acompanhamento das variáveis de entrada (vazão do gás natural e vazão em excesso de ar) foi realizado diretamente na tela do software bem como o registro dos dados de temperatura dos gases de combustão em três pontos distintos no reator, distribuídos axialmente ao longo do reator (TT04, TT05 e TT06, Figura 24) e a temperatura do efluente foi medida no tanque de alimentação, em intervalos iguais aos tempos da coleta das amostras.

A fase líquida opera em sistema fechado, sendo que o efluente orgânico foi injetado a partir do tanque de alimentação, retornando para o mesmo após passar pelo reator (onde sofre uma degradação parcial a cada ciclo) e separador de gases. Caso haja desvios nas vazões operacionais de gás natural e/ou excesso de ar, durante os ensaios, são efetuadas as intervenções necessárias para que estas voltem às condições estipuladas no experimento. As amostras líquidas foram

coletadas em volume de aproximadamente 200 mL em vasilhames plásticos escuros e mantidas sobre refrigeração.

Através da abertura da válvula 13 (Figura 20), parte dos gases de exaustão foi conduzida para o sistema de condensação onde uma amostra dos produtos da condensação desses gases foi coletada (10 a 20 min antes da conclusão do ensaio).

No final do processo o sistema de combustão foi desligado, e automaticamente as válvulas de fornecimento de gás natural e de excesso de ar para o sistema de combustão da planta foram fechadas. O efluente restante foi então diluído, conforme necessário, em níveis de concentração de acordo com a resolução ambiental de descarte nº 430 de 2011 do CONAMA. As análises quantitativas dos níveis de concentração de descarte do resíduo de fenol e intermediários foram realizadas através da técnica de cromatografia líquida, imediatamente após a coleta e resfriamento da amostra.

3.2.2 Modo Operacional 2 (MO2)

Após a etapa da coleta do branco um volume de água de aproximadamente 250 L foi transferido do tanque de preparação para o tanque de alimentação. A água, então a temperatura ambiente (aproximadamente 30ºC), foi injetada no reator. Em seguida, o sistema de combustão foi acionado, que neste caso teve como única função aquecer a água, propiciando o aumento da temperatura inicial do efluente líquido, reduzindo assim o período de indução ou etapa lenta da reação. A água aquecida proveniente do reator, retornou para o tanque de preparação (Tanque 1) onde logo após atingir um volume aproximado de 200 L fez-se a adição da massa de fenol, sendo esta homogeneizada até o volume final de 250 L, alcançando temperaturas entre 58 e 66ºC, dependendo do excesso de ar utilizado. Logo em seguida, desligou-se o sistema de combustão e coletou-se uma amostra. Após a preparação da solução sintética, esta foi então transferida para o tanque de alimentação. Neste ponto, o procedimento para alimentação do reator foi idêntico ao utilizado na fase 1, sendo a adição do peróxido de hidrogênio realizada no momento imediato que precedeu o início da partida do sistema de combustão.

3.3 ENSAIOS EXPERIMENTAIS REALIZADOS

Ensaios experimentais num total de 66 abordando quatro etapas de estudo foram definidos e executados, visando estabelecer a relação de sensibilidade às principais variáveis do processo. Estes experimentos juntamente com a validação e o planejamento experimental estão especificados desde a Tabela A1 até a Tabela A18 (Apêndice II).

3.3.1 Testes Preliminares: Primeira e Segunda Etapa

Na primeira etapa deste trabalho, aplicando o MO1, foram elaborados 8 ensaios, cada um em duplicata, que envolveu um estudo preliminar mais difundido e usual de uma variável por vez, onde uma das variáveis foi estuda em diferentes condições e as demais foram fixadas, a fim de quantificar os efeitos da vazão volumétrica (Q_L) da solução fenólica, da concentração inicial do fenol na solução (C_{F0}) e da taxa de reciclagem dos resíduos térmicos gasosos (Q_{RG}). A vazão do gás natural (Q_{GN}) de 4 m^3/h, o excesso do ar (E) de 40% e a razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio (R) de 50% foram mantidas constantes nesta primeira fase do estudo do processo DiCTT.

A segunda etapa foi iniciada realizando estudos de validação da metodologia de detecção do fenol e de seus principais compostos de degradação por oxidação avançada, a hidroquinona, o catecol e a para-benzoquinona, adotando a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE como técnica de análise. Em seguida, foram efetuados 2 ensaios, cada um em duplicata, de oxidação temoquímica do fenol adotando os dois modos operacionais, MO1 e MO2, descritos no parágrafo 3.2, a fim de identificar o modo operatório mais adequado para favorecer condições de maiores taxas de degradação do fenol e conversão do COT. As condições operacionais estudadas são as seguintes: vazão do gás natural (Q_{GN}) de 4 $m^3.h^{-1}$ ou potência dissipada do queimador (P) de 38,6 kW, o excesso de ar (E) de 10%, taxa de reciclagem dos resíduos térmicos gasosos (Q_{RG}) de 50%, a concentração inicial de fenol (C_{F0}) de 500 $mg.L^{-1}$ e a vazão de alimentação do efluente líquido (Q_L) de 170$L.h^{-1}$.

No final desta segunda etapa, foram desenvolvidos 3 ensaios de oxidação do fenol, realizados em duplicata, avaliando o efeito da variável operacional razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio (R), mantendo-se fixas às demais variáveis do processo: vazão do gás natural (Q_{GN}) de 4 $m^3.h^{-1}$ ou potência dissipada do queimador (P) de 38,6 kW, o excesso de ar (E) de 10%, taxa de reciclagem dos resíduos térmicos gasosos (Q_{RG}) de 50%, a concentração inicial de fenol (C_{F0}) de 500 $mg.L^{-1}$ e a vazão de alimentação do efluente líquido (Q_L) de 170$L.h^{-1}$, e aplicando o modo operacional MO2.

3.3.2 Testes Efetivos: Terceira e Quarta Etapa

Na terceira etapa desta pesquisa, aplicando o MO2, foram investigados 20 ensaios, sendo as variáveis experimentais utilizadas: vazão de gás natural (Q_{GN}), excesso de ar (E) e taxa de reciclagem dos resíduos gasosos térmicos (Q_{RG}) no aquecimento da fase líquida do Tanque 2, sendo esta fase constituída de água pura e a sua vazão volumétrica foi de 170 $L.h^{-1}$. Nesta etapa, foi efetuado um planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional - DCCR com um fatorial de dois níveis e três variáveis independentes ou fatores (2^3), incluindo 6 pontos axiais e 6 repetições no ponto central ($2^3 + (2 \times 3) + 6$), a fim de se obter as melhores condições operacionais otimizadas no que se refere à uma taxa de evaporação da fase aquosa baixa (inferior à 12%) e uma temperatura de efluente líquido alta variando de aproximadamente 75 à 79^0C. A Figura 25 representa um esquema das etapas envolvidas no planejamento fatorial DCCR para obtenção da resposta desejada nesta terceira etapa do processo.

Nesta etapa da pesquisa, um planejamento fatorial como, por exemplo, um DCCR, é fundamental principalmente no que se refere à redução do número de ensaios, do custo no processo operacional e a precisão dos resultados obtidos quando comparados com a metodologia convencional (um fator por vez).

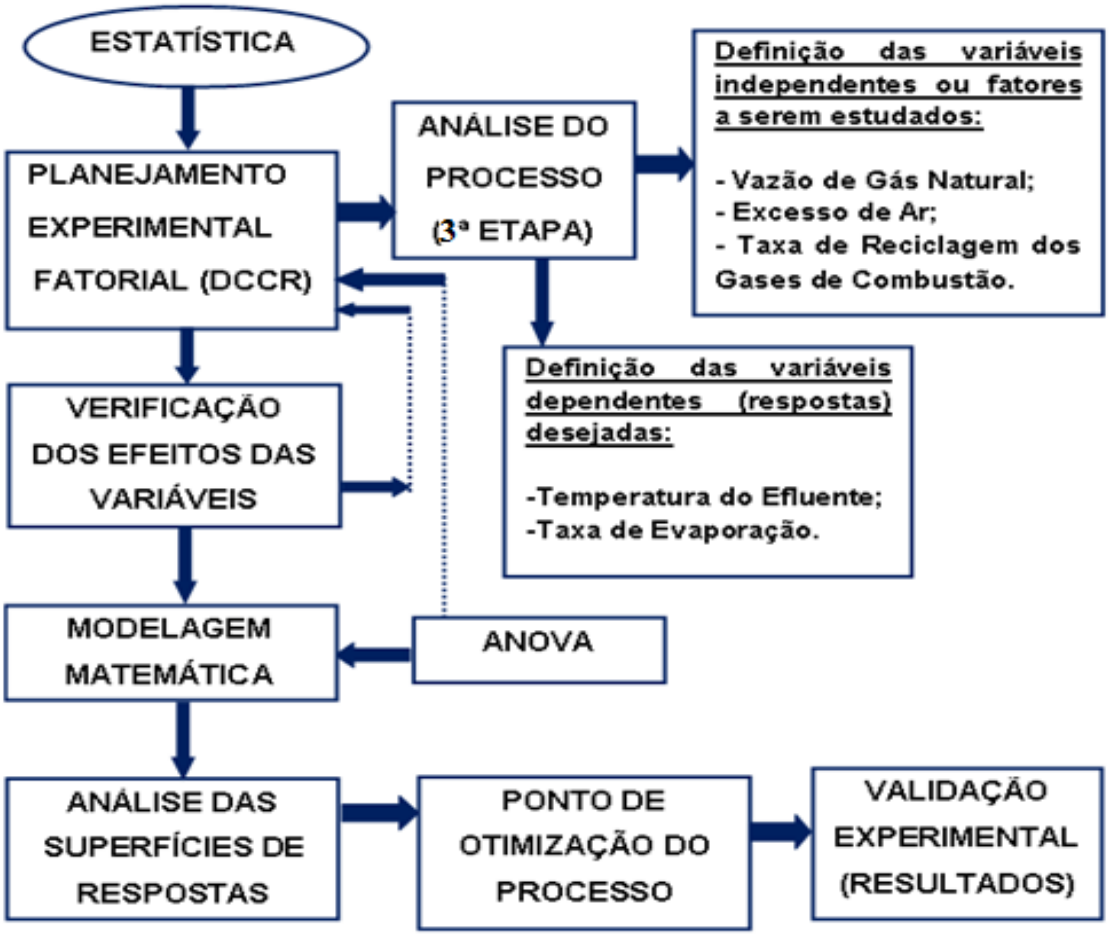


Figura 25: Esquema das etapas envolvidas no planejamento para obtenção da resposta desejada.

As Tabelas 13 e 14 apresentam uma descrição dos valores utilizados no planejamento fatorial DCCR a partir das variáveis do processo com os níveis já codificados.

Tabela 13: Valores do planejamento experimental utilizados para três fatores no DCCR.

		NÍVEIS CODIFICADOS					**RESPOSTA DO PROCESSO**	
Variáveis	**Código**	**-1,68**	**-1**	**0**	**+1**	**+1,68**	$^{a}\gamma_{ij}$ **(%)**	$^{b}\gamma_{ij}$ **(^{0}C)**
Q_{GN} ($m^3.h^{-1}$)	x_1	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	γ_{11}	γ_{21}
E (%)	x_2	10	20	30	40	50	γ_{12}	γ_{22}
Q_{RG} (%)	x_3	0	25	50	75	100	γ_{13}	γ_{23}

$^{a}\gamma_{ij}$ **(%):**Taxa de Evaporação; $^{b}\gamma_{ij}$ **(^{0}C):**Temperatura da Água

Tabela 14: Valores experimentais para três fatores (2^3) no DCCR.

	VARIÁVEIS		
Ensaios	**Q_{GN} ($m^3.h^{-1}$)**	**E (%)**	**Q_{RG} (%)**
1	2,5	20	25
2	3,5	20	25
3	2,5	40	25
4	3,5	40	25
5	2,5	20	75
6	3,5	20	75
7	2,5	40	75
8	3,5	40	75
9	2,0	30	50
10	4,0	30	50
11	3,0	10	50
12	3,0	50	50
13	3,0	30	0
14	3,0	30	100
15	3,0	30	50
16	3,0	30	50
17	3,0	30	50
18	3,0	30	50
19	3,0	30	50
20	3,0	30	50

Na quarta etapa, aplicando o MO2, foram realizados 10 ensaios em duplicatas cada, totalizando 20 experimentos, incluindo já nestas análises 4 repetições no ponto central, sendo as variáveis independentes e experimentais utilizadas: a concentração inicial do fenol na solução (C_{F0}) e a razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio (R), mantendo-se fixos a vazão do gás natural de 4 $m^3.h^{-1}$, o excesso de ar de 10%, a vazão de alimentação do efluente líquido de 170L.h^{-1} e a taxa de reciclagem dos resíduos térmicos gasosos de 100%.

Nesta etapa, foi efetuado um planejamento experimental do tipo fatorial completo (3^2), a fim de se obter com maior precisão e exatidão dos resultados as melhores condições operacionais otimizadas, nas faixas de variação estudadas, no que se refere à degradação do composto fenólico e a conversão do COT, que são as duas variáveis dependentes, nesta fase operacional deste processo. Os demais parâmetros operacionais e o tratamento estatístico também foram analisados,

conforme o esquema da Figura 25, modificando apenas as variáveis dependentes e independentes e o tipo de planejamento experimental, que modificou de um DCCR para um do tipo fatorial completo (3^2) com réplica e duplicata no ponto central. As Tabelas 15 e 16 apresentam uma descrição dos valores utilizados no planejamento fatorial completo de três níveis e dois fatores (3^2) com as variáveis do processo.

Tabela 15: Valores experimentais utilizados para um fatorial completo (3^2).

		NÍVEIS CODIFICADOS			RESPOSTA DO PROCESSO	
Variáveis	**Código**	**-1**	**0**	**+1**	**$^{a}\alpha_{ij}$ (%)**	**$^{b}\alpha_{ij}$ (%)**
C_{F0} (mg.L^{-1})	Y_1	500	1000	1500	α_{11}	α_{21}
R (%)	Y_2	25	50	75	α_{12}	α_{22}

$^{a}\alpha_{ij}$ (%): Degradação do fenol; **$^{b}\alpha_{ij}$ (%):**Conversão do COT

Tabela 16: Valores experimentais para três fatoriais completos (3^2).

	VARIÁVEIS	
Ensaios	**C_{F0} (mg.L^{-1})**	**R (%)**
1	500	25
2	500	50
3	1000	50
4	1000	25
5	1500	25
6	1000	75
7	1500	25
8	500	75
9	1500	75
10	1000	50
11	500	25
12	500	50
13	1500	50
14	1000	25
15	500	75
16	1500	50
17	1000	50
18	1000	75
19	1500	75
20	1000	50

3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS EMPREGADOS

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

- Analisador de COT para acompanhamento da redução da carga orgânica contida na fase líquida;

- Análise por CLAE para identificar a concentração residual do fenol e dos intermediários formados durante a reação.

3.4.1 Determinação do Carbono Orgânico Total

Para a análise quantitativa do processo de mineralização do fenol, foi utilizado um analisador de Carbono Orgânico Total, catalisador de alta sensibilidade (4 $\mu g.L^{-1}$ – 25.000 $mg.L^{-1}$), modelo TOC-Vcsh (Shimadzu), o qual é capaz de quantificar simultaneamente os índices de Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total (Figura 26).

Figura 26: Analisador de Carbono Orgânico Total (COT).

Outras medições possíveis são os índices de Carbono Total (CT) e Carbono Inorgânico Total (CIT). O COT é dado pela subtração de CT e CIT. Na determinação de Carbono Total, a amostra foi injetada e conduzida para um tubo de combustão a

680^0C contendo platina suportada em alumina até a sua oxidação catalítica em CO_2. Durante a determinação de Carbono Inorgânico, a amostra injetada reage com o ácido fosfórico (H_3PO_4) a 25%, sendo que todo o carbono inorgânico é convertido a CO_2. O dióxido de carbono produzido, tanto na oxidação catalítica como proveniente de carbono inorgânico, é quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo. As amostras com concentrações mais elevadas foram diluídas com água ultrapura (Milli-Q) para obtenção das soluções de concentração mais baixas para a determinação do COT. O analisador de COT realiza a própria diluição da amostra. As concentrações de CT e CIT foram obtidas por interpolação utilizando-se curvas analíticas (área do pico *versus* concentração) feitas previamente por injeção de padrões, os quais foram preparados com diferentes níveis de concentração para obtenção das curvas de calibração.

3.4.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

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

As análises CLAE utilizadas em todas as quatro etapas descritas, referentes aos dois modos operacionais (MO1 e MO2) usados, foram executadas utilizando-se um sistema modular Shimadzu-Prominence, modelo da bomba (LC-20AT), degaseificador (DGU-20As), módulo (CBM-20A), detector (SPD-20A/UV/VIS), forno (CTO-20A) com sistema integrado de aquisição de dados (Figura 27).

Figura 27: Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE).

Na primeira etapa da pesquisa, usando o MO1 e na segunda etapa, aplicando o MO2, a coluna empregada na análise CLAE foi a CLC-ODS(M)/(C-18) de (150 mm de comprimento e 4,6 de diâmetro, Shimadzu), para detecção dos compostos fenólicos e seus intermediários aromáticos instáveis. O modo de eluição usado foi o isocrático (composição da fase móvel constante durante toda análise), temperatura do forno (40^0C), volume de injeção (20 µL), composição da fase móvel (20% acetonitrila e 80% água Milli-Q Ultra Pura), vazão da fase móvel (1,0 $mL.min^{-1}$) e comprimento de onda do detector UV de 254 nm para determinar para-benzoquinona e 270 nm para identificar o fenol, catecol e hidroquinona. Os reagentes utilizados foram: fenol (99% P.A., marca DINÂMICA) e acetonitrila UV/HPLC (99,9% P.A., marca VETEC).

Na terceira e quarta etapa deste trabalho, utilizando o MO2, a coluna empregada na análise CLAE foi a CLC-ODS(M)/(C-18) de (250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro, Shimadzu), a fim de determinar em ambas as etapas (3 e 4) a concentração de fenol e seus respectivos intermediários aromáticos (principalmente catecol, hidroquinona e para-benzoquinona). O modo de eluição usado também foi o isocrático, temperatura do forno (35^0C), volume de injeção (20 µL), composição da fase móvel (10% metanol e 90% água/ácido fosfórico com um pH ajustado para 2,2), vazão da fase móvel (0,75 $mL.min^{-1}$) e comprimento de onda do detector UV de 254 nm para determinar para-benzoquinona e 270 nm para identificar o fenol, catecol e hidroquinona. Os reagentes utilizados foram: fenol (99% P.A., marca DINÂMICA), metanol UV/HPLC (98,5% P.A., marca DINÂMICA) e ácido fosfórico UV/HPLC (85% P.A., marca DINÂMICA).

3.4.2.a Validação da Metodologia para Análise CLAE

- *Preparação dos Padrões*

Inicialmente foram pesados separadamente cada um dos padrões dos compostos orgânicos (fenol, hidroquinona, catecol e para-benzoquinona) em balança analítica com precisão de 4 casas decimais, valores equivalentes a 1,0000 g. A Tabela 17 apresenta a descrição dos padrões de cada um dos compostos orgânicos (data de fabricação, lote e fabricante). Essas alíquotas foram diluídas em água deionizada em balões volumétricos aferidos para 100 mL, a fim de obter uma concentração de cada composto orgânico de 2000 $mg.L^{-1}$.

Tabela 17: Especificação dos produtos (fenol, hidroquinona, catecol e para-benzoquinona).

Composto Orgânico	Fabricante	Lote	Data de Validade
Fenol	CHEM SERVICE	463-49A	03/17
Catecol	CHEM SERVICE	468-126A	06/15
Hidroquinona	CHEM SERVICE	456-90B	12/14
Para-benzoquinona	CHEM SERVICE	463-151B	04/13

A partir da preparação da solução padrão (estoque) com concentração igual a 2000 $mg.L^{-1}$, foram realizadas diluições para 10 diferentes concentrações (300, 500, 700, 850, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 e 1500 $mg.L^{-1}$) de fenol, hidroquinona, catecol e para-benzoquinona separadamente, sendo logo em seguida analisados através do equipamento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE, da Shimadzu, disponível no Departamento de Engenharia Química DEQ/UFPE). A coluna utilizada foi ODS apresentando 25 cm (comprimento) x 4,6 mm (diâmetro interno) x 5 µm (espessura da fase estacionária). A fase móvel utilizada foi composta de água acidificada com ácido fosfórico, e metanol numa proporção de (90:10), respectivamente com fluxo de 0,75 $mL.min^{-1}$. A temperatura do forno foi mantida em 35ºC, conforme o item 3.4.2. A necessidade da preparação da solução estoque de 2000 $mg.L^{-1}$ foi de suma importância, devido a possibilidade de minimizar o número de erros operacionais em relação à preparação de várias soluções padrões.

- *Linearidade*

A linearidade é a resposta obtida em função da concentração do analito, a qual deve ser estudada em um intervalo de concentração apropriado (LANÇAS, 2009). A quantidade de pontos necessária para a confecção de uma curva analítica é variável em função da referência consultada, assim como o número de replicatas (RIBANI *et al*., 2004; THOMPSON *et al*., 2002). Todavia, é recomendado no mínimo cinco níveis de concentração, e um número de replicatas em cada nível similar ao empregado na rotina de trabalho (INMETRO, 2010).

Foram construídas duas curvas analíticas com cinco pontos cada, sendo as faixas de concentração de (300 a 1000 $mg.L^{-1}$) e (1100 a 1500 $mg.L^{-1}$). Os gráficos destas curvas de calibração são representados na equação da reta, conforme a Equação (80):

$$y = ax + b \qquad (80)$$

sendo:

y = variável dependente;
x = variável independente;
a = coeficiente angular que expressa a inclinação do gráfico em relação aos eixos;
b = coeficiente linear que expressa à interseção do gráfico com os eixos.

Para análise da linearidade foi realizado o cálculo do coeficiente de correlação (R^2) para cada curva de cada um dos compostos orgânicos (fenol, hidroquinona, catecol e para-benzoquinona).

- *Precisão*

A forma mais adequada de determinar a precisão é através da estimativa do desvio padrão absoluto (s), de acordo com a Equação (81) (RIBANI et al., 2004; apud NAPOLEÃO, 2011).

$$S = \sqrt{\frac{\sum\left(x_i - \bar{x}\right)^2}{n-1}} \quad (81)$$

sendo:

$\bar{x}$ = a média aritmética do número de medições;

x_i = o valor individual da medição;

n = o número de medições.

Outra maneira de calcular a precisão é através do desvio padrão relativo ou Coeficiente de Variância (CV), conforme a Equação (48).

- *Repetitividade*

Para obtenção da repetitividade, foram realizadas sete leituras de cada uma das concentrações dos padrões dos compostos orgânicos estudados. Os valores obtidos para cada uma destas foram analisados estatisticamente a fim de verificar a concordância com os dados das medidas realizadas. Para que fosse possível determinar se os resultados obtidos eram possíveis de serem considerados foi realizado o teste de Grubb's de acordo com Oliveira (2008), além de levar em consideração parâmetros importantes tais como: estimativa do desvio padrão absoluto (s) e CV.

- *Exatidão*

A exatidão foi observada de acordo com o método de recuperação. Esta se baseou na adição de padrão; para tal foram escolhidas duas concentrações em cada uma das curvas analíticas estudadas. Nessas concentrações (500 e 700 $mg.L^{-1}$; 1100 e 1200 $mg.L^{-1}$) foi adicionado uma solução estoque de 300 $mg.L^{-1}$. Também foram realizadas as leituras de outras concentrações (800 e 1000 $mg.L^{-1}$) e uma vez obtidos os valores, foi determinado o cálculo de extidão, conforme o cálculo da recuperação, representado na Equação (82) (RAIMUNDO, 2007).

$$R\,(\%) = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) x\,100 \qquad (82)$$

sendo*:*

C_1 = Concentração determinada na amostra com adição do padrão;

C_2 = Concentração determinada na amostra sem adição do padrão;

C_3 = Concentração do padrão adicionado.

- *Limite de Quantificação (LQ)*

O Limite de Quantificação (LQ) representa a menor quantidade do analito que pode ser quantificado com segurança, ou seja, com um nível aceitável de exatidão e precisão (INMETRO, 2010). O LQ foi obtido através da relação entre a estimativa do desvio padrão da resposta e a inclinação da curva analítica, descrita no item 2.5.3 conforme representado na Equação (47) (INMETRO, 2010; RIBANI *et al.*, 2004).

- Limite de Detecção (LD)

O Limite de Detecção (LD) foi obtido através do método baseado em parâmetros da curva analítica, descrita no item 2.5.3 utilizando a Equação (45) (PASCHOAL *et al*., 2008; RIBANI *et al.*, 2004). O LD pode ser entendido como a menor concentração do analito, podendo ser distinguido do branco com um determinado limite de confiabilidade (THOMPSON *et al*., 2002; INMETRO, 2010).

3.5 DEFINIÇÕES DE PARÂMETROS OPERACIONAIS E GRANDEZAS CALCULADAS

3.5.1 Parâmetros Operacionais

A razão molar estequiométrica (R) fenol/peróxido de hidrogênio de 100% corresponde à completa mineralização de fenol de acordo com a estequiometria da reação descrita na Equação (83) seguinte:

$$C_6H_5OH + 14\ H_2O_2 \rightarrow 6\ CO_2 + 17\ H_2O \quad (83)$$

Razões molares de R (diferentes de 100%) são calculadas proporcionalmente conforme previsto pela estequiometria da reação na Equação (83).

Para cada mol de gás natural (metano) a ser oxidado por processo de combustão, é necessário, em condições estequiométricas, 9,881 moles de ar, conforme a reação apresentada na Equação (84) seguinte:

$$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (84)$$

permitindo assim avaliar o excesso de ar (E) na combustão do gás natural e sua respectiva razão equivalente (ø) de acordo com as Equações (85) e (86) seguintes:

$$E = \frac{1}{9{,}881}\left(\frac{Q_{AR}}{Q_{GN}}\right) - 1 \quad (85)$$

$$ø = 9{,}881\ \left(\frac{Q_{GN}}{Q_{AR}}\right) \quad (86)$$

sendo:

Q_{GN}: Vazão volumétrica do gás natural;
Q_{AR}: Vazão volumétrica do ar.

A potência dissipada pelo queimador (P) pode ser avaliada de acordo com a Equação (87) seguinte:

$$P = Q_{GN}.PCM \quad (87)$$

sendo:

PCM: Poder Calorífico Médio de Gás Natural = 34740 $kJ.m^{-3}$ (COPERGÁS, 2009).

As propriedades e composição referentes ao gás natural encontram-se no Anexo A (Tabelas A.1 e A.2).

Os valores da razão combustível e comburente para diversos gases em função mássica e volumétrica estão representados no Anexo B (Tabela B.1).

Diversos valores referentes a um excesso de ar e a uma vazão de gás natural estão citados no Anexo C (Tabela C.1).

3.5.2 Grandezas Calculadas

A degradação do fenol (X_F), em %, e a conversão do COT (X_T), em %, foram avaliadas conforme as Equações (88) e (89), respectivamente, seguintes:

$$\mathrm{X_F} = \left(\frac{Q_L.C_{F_0} - Q_L.C_F - F_G.C_{F\nu}}{Q_L.C_{F_0}} \right).100 \tag{88}$$

$$\mathrm{X_T} = \left(\frac{Q_L.COT_0 - Q_L.COT - F_G.COT_\nu}{Q_L.(COT_0 - COT_B)} \right).100 \tag{89}$$

sendo:

Q_L: Vazão volumétrica do efluente líquido;

F_G: Vazão mássica de ar seco;

C_{F_0}: Concentração inicial do fenol no efluente líquido;

C_F: Concentração do fenol no efluente líquido no ponto de amostragem no determinado instante;

$C_{F\nu}$: Concentração do fenol do condensado no determinado instante;

COT_0: Carbono orgânico total inicial no efluente líquido;

COT: Carbono orgânico total no efluente líquido no ponto de amostragem no determinado instante;

COT_ν: Carbono orgânico total do condensado no determinado instante;

COT_B: Carbono orgânico total da água pura, antes da sua poluição sintética pelo fenol (Branco).

3.6 MODELAGEM DO PROCESSO VIA REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

Para a modelagem matemática dos dados decorrentes do planejamento experimental das etapas 3 e 4, foi empregada a ferramenta computacional de Redes Neurais Artificiais (RNAs) com o software *STATISTICA* versão 8.0 e o módulo Neural Networks com os todos os dados utilizados listados nas Tabelas A19 e A20 (Apêndice II). Na terceira etapa do processo foi simulado a RNA a fim de predizer a taxa de evaporação e a temperatura na fase líquida ao longo do tempo operacional. Na quarta etapa foi simulado a RNA a fim de predizer na primeira rede a degradação do fenol e conversão do COT e na segunda rede o perfil da velocidade temporal na etapa de degradação do fenol. O aprendizado da RNA foi realizado a partir de dados fornecidos primeiramente pelo planejamento experimental do tipo DCCR na terceira etapa, seguido por informações providas do planejamento fatorial completo (3^2) na quarta etapa do desenvolvimento do processo DiCTT.

Capítulo 4:

Resultados e Discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados o conjunto dos resultados obtidos ao longo do desenvolvimento dos trabalhos de pesquisa envolvendo as quatro etapas de estudo do processo de tratamento dos efluentes líquidos fenólicos usando o método DiCTT na planta semi-industrial. A primeira e segunda etapa tratará dos testes preliminares de oxidação termoquímica do fenol realizado aplicando um planejamento experimental do tipo monovariável, enquanto que a terceira e quarta etapa abordarão os testes efetivos de oxidação avançada do poluente aromático adotando um planejamento do tipo Delineamento Composto Central Rotacional e fatorial completo, respectivamente, analisando-se as diferentes variáveis do processo DiCTT, visando identificar as condições operacionais ótimas de degradação do fenol e conversão do COT, nas faixas de variação estudadas, com taxas de evaporação da fase líquida abaixo de 12% e um intervalo de temperatura de líquido entre 75 e 79ºC. O resultado dos tratamentos estatísticos dos dados e modelagem do processo via redes neurais artificiais, usando o software *STATISTICA* versão 8.0, serão também apresentados.

4.1 TESTES PRELIMINARES DA PRIMEIRA ETAPA

A seguir são apresentados os resultados obtidos durante os testes iniciais na primeira etapa do processo, adotando o MO1, a fim de quantificar o efeito das variáveis operacionais seguintes: vazão de efluente líquido, concentração inicial de fenol e taxa de reciclagem dos resíduos térmicos gasosos, sobre as capacidades de tratamento dos efluentes fenólicos pelo método DiCTT, mantendo-se fixos às demais variáveis do processo. Procurou-se obter indicações preliminares dos efeitos dessas variáveis sobre as condições de degradação do fenol e de conversão do carbono orgânico total.

4.1.1 Efeito da Vazão de Efluente Líquido

Foi avaliada a influência da vazão do efluente líquido sobre a taxa de oxidação do fenol, fixando-se outras variáveis de processo. Estes parâmetros operacionais estão listados na Tabela 18.

Tabela 18: Parâmetros operacionais da unidade de tratamento de efluentes líquidos para o estudo da influência da vazão de efluente líquido.

Ensaios	Q_L ($L.h^{-1}$)	Q_{GN} ($m^3.h^{-1}$)	E (%)	C_{F0} ($mg.L^{-1}$)	Q_{RG} (%)	R (%)
E1	170	4	40	500	50	50
E2	100	4	40	500	50	50

A Figura 28 mostra a evolução da temperatura e pH do efluente líquido presente no tanque de alimentação (Tanque 2) ao longo do processo, variando-se a vazão volumétrica do mesmo.

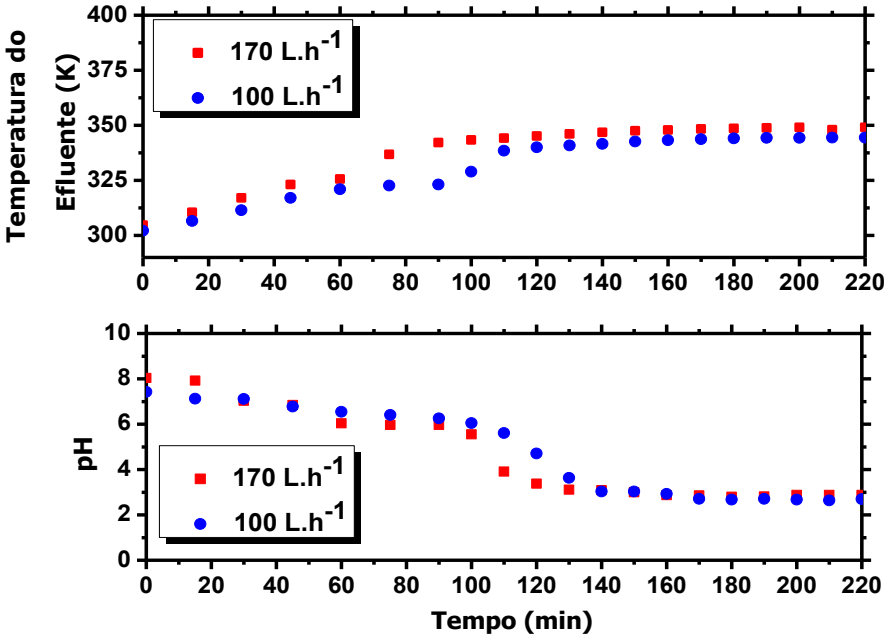


Figura 28: Evolução da temperatura e pH do efluente líquido em função do tempo operacional, para diferentes vazões de efluente líquidos. E=40%, Q_{GN}=4$m^3.h^{-1}$, C_{F0}=500$mg.L^{-1}$, R=50% e Q_{RG}=50%.

Ficou evidenciado que a elevação da vazão de efluente afeta a curva de aquecimento do efluente líquido, tornando-se mais rápida a obtenção da temperatura de estado estacionário no Tanque 2. Pode-se observar também que para a vazão maior do efluente (170 $L.h^{-1}$), o mesmo alcança uma temperatura final (348 K), discretamente maior do que a temperatura final do efluente escoando a 100 $L.h^{-1}$ (344 K), caracterizando um efeito não muito significativo, visto que a diferença

nestas temperaturas atinge uma ordem de grandeza inferior à incerteza de medição pelos termopares.

O processo de oxidação mostra que o perfil de aquecimento é caracterizado por duas etapas bem distintas, uma primeira, de aproximadamente 110 min, caracterizada por uma elevação rápida da temperatura e uma segunda, após 110 min de operação, apresentando uma taxa de aumento temporal da temperatura baixa. A evolução do pH identifica também estas duas etapas, a primeira de aproximadamente 110 min, caracterizada por uma diminuição menos rápida do potencial hidrogeniônico em função do tempo, e a segunda mais rápida onde o perfil de decaimento temporal do pH é mais significativo. Observa-se uma influência pouco acentuada da vazão de líquido na dinâmica de formação de ácidos (DELVIN; HARRIS, 1984).

As Figuras 29 e 30 apresentam, respectivamente, o perfil de degradação do fenol e da fração residual do COT em função do tempo para as duas vazões de efluente líquido estudadas, 100 e 170 $L.h^{-1}$.

Na Figura 29 evidencia-se que, na faixa estudada, a variação da vazão de efluente líquido não afeta o perfil de degradação do fenol, e que a degradação total do mesmo é quase completamente atingida aos 180 minutos de operação, alcançando valores de 99,5% e 97,4%, respectivamente às vazões de 100 e 170 $L.h^{-1}$. Já na Figura 30, esta mostra que o aumento da vazão de líquido de 100 para 170 $L.h^{-1}$ permite que a velocidade de mineralização do fenol seja um pouco mais acentuada, devido a auto aceleração pelo relativo mais baixo valor do pH, mas não interferindo no valor final da conversão do COT, em torno de 28% num tempo operacional de 210 min.

As Figuras 31 e 32 apresentam, respectivamente, os perfis temporais do aparecimento de hidroquinona e catecol formados pela oxidação termoquímica do fenol, para vazões de efluente líquido de 100 e 170 $L.h^{-1}$. Analisando as mesmas Figuras 31 e 32, constata-se que a taxa de formação destas espécies se tornam apreciáveis após o período de indução, aproximadamente 110 min, apontado previamente pelas curvas de evolução do pH, degradação do fenol e da conversão do COT.

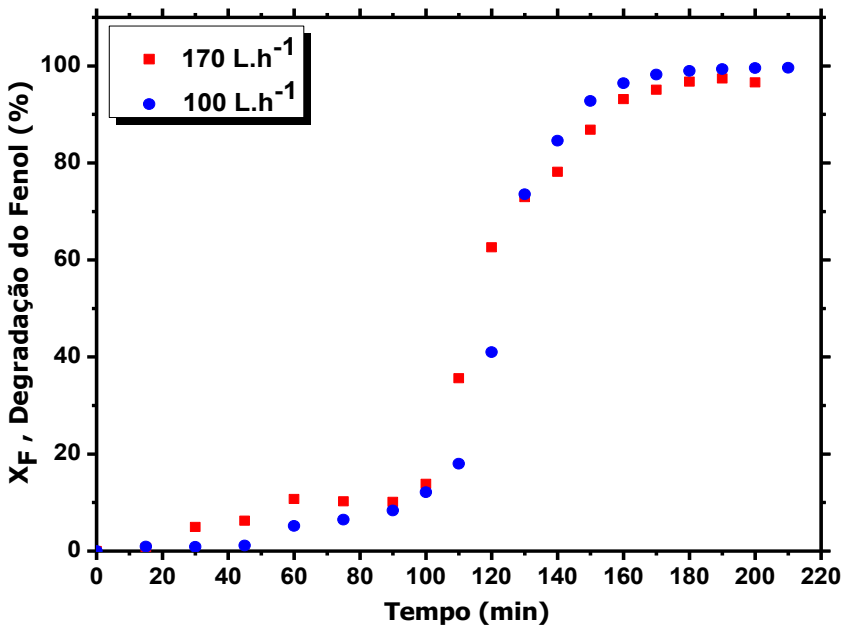


Figura 29: Evolução da degradação do fenol em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4m^3.h^{-1}; C_{F0}=500 mg.L^{-1}; R=50%, Q_{RG}=50%.

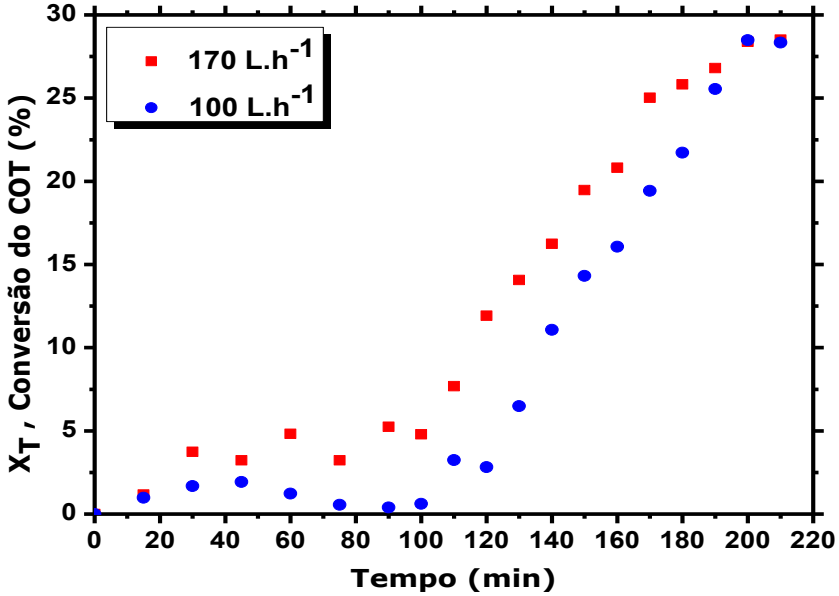


Figura 30: Evolução da conversão de COT em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4m^3.h^{-1}; C_{F0}=500 mg.L^{-1}; R=50% e Q_{RG}=50%.

A evolução das concentrações de hidroquinona e catecol aconteceu de maneira rápida, pois a reação de oxidação termoquímica do fenol ocorre com alta velocidade, independentemente da vazão do efluente estudada. Foi observado ainda que concentrações máximas da hidroquinona e catecol são alcançadas em condição

de taxa máxima de consumo do fenol, identificada no tempo de processo entre 140 a 150 min. Após alcançar o valor máximo de formação de hidroquinona e catecol, observa-se, imediatamente a redução da concentração destas duas espécies, sugerindo que ao se atingir o consumo máximo de fenol, a taxa de oxidação destes dois compostos orgânicos se torna superior a sua taxa de formação, passando a ser degradados, propiciando assim a formação de outros compostos orgânicos que não são ácidos, pois o pH ficou praticamente constante, valor de 2,5-2,8, após 140-150 min de operação. Os produtos decorrentes da oxidação da hidroquinona e catecol são provavelmente aldeídos (glioxal, por exemplo, no caso da hidroquinona e catecol) e alcenos (1,4 dioxo 2-buteno, por exemplo, no caso da hidroquinona) (DELVIN; HARRIS, 1984).

As Figuras 31 e 32 que expressam os resultados obtidos na quantificação das concentrações de produção da hidroquinona e catecol, respectivamente, mostra também uma velocidade de formação e consumo destas espécies pouco afetadas pela variação da vazão do efluente líquido.

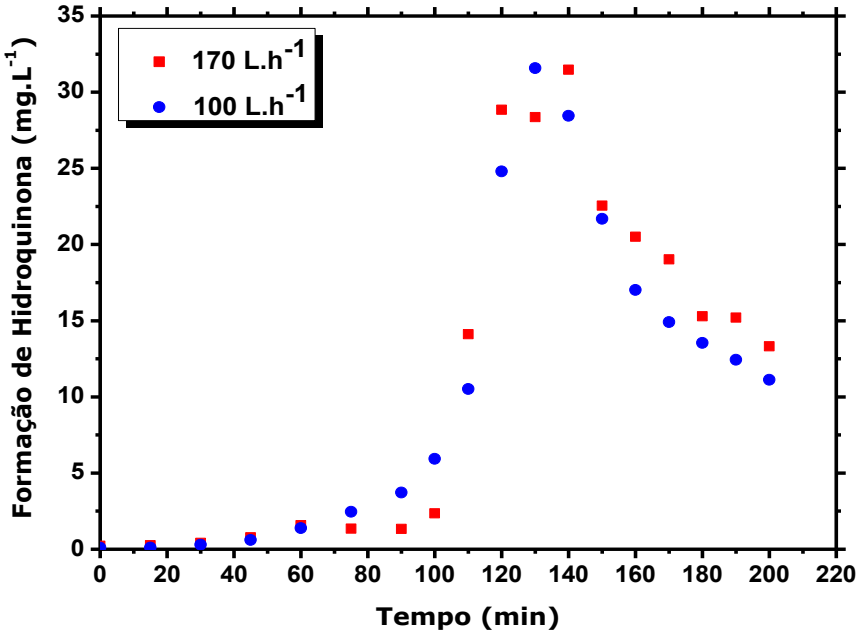


Figura 31: Evolução da formação de hidroquinona em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4m^3.h^{-1}; C_{F0}=500 mg.L^{-1}; R=50% e Q_{RG}=50%.

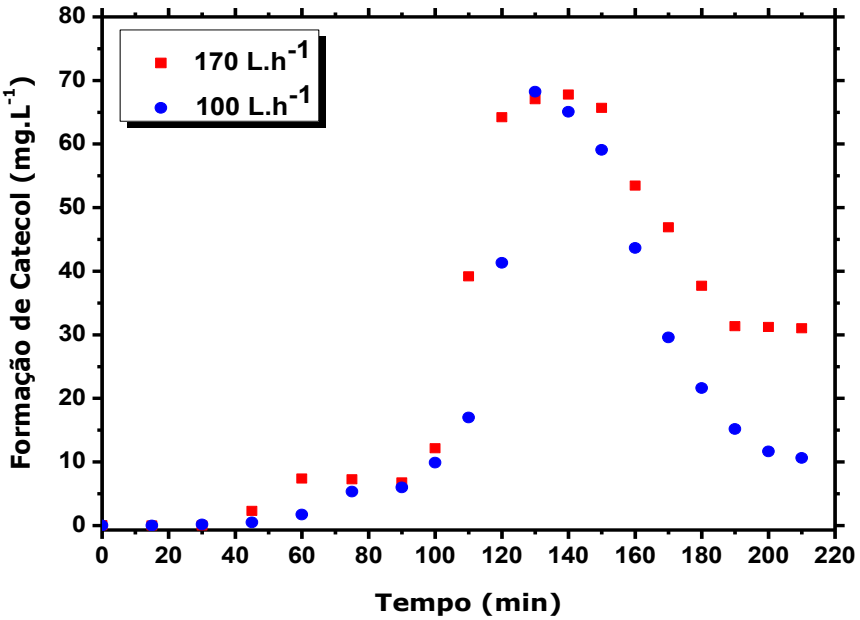


Figura 32: Evolução da formação de catecol em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4m^3.h^{-1}; C_{F0}=500 mg.L^{-1}; R=50% e Q_{RG}=50%.

Nestas Figuras 31 e 32, também se observa uma taxa de produção e desaparecimento levemente maiores (sobretudo no caso do catecol) com uso da vazão de efluente de 170 L.h^{-1}, analogamente o que foi evidenciada na evolução do pH, sendo este um pouco menor na condição de maior vazão, autofavorecendo mais a oxidação do fenol em hidroquinona e catecol. Todavia, vale ressaltar que independentemente da vazão do líquido usada, as concentrações máximas de catecol foram aproximadamente 2 vezes maiores, em comparação às obtidas em relação à hidroquinona.

A elevação da vazão da fase líquida de 100 a 170 L.h^{-1} envolve dois fenômenos antagônicos. De um lado, vai reduzir o tempo de residência do líquido na ranhura do reator e de outro lado aumenta a área de contato do filme líquido da ranhura com os gases de combustão contendo o oxigênio residual e os radicais hidroxila formados. Aparentemente, os dois efeitos se compensam, levando a não observar um efeito significativo do aumento da vazão do efluente líquido sobre a velocidade de oxidação do fenol e de seus intermediários, nas condições operacionais estudadas.

Os ensaios posteriores a este estudo foram desenvolvidos adotando uma vazão da fase líquida (Q_L) de 170 $L.h^{-1}$, procurando-se usar a planta nas condições de maiores capacidades de tratamento dos efluentes fenólicos.

4.1.2 Efeito da concentração inicial de fenol

Com o objetivo de avaliar o efeito da concentração inicial do poluente orgânico sobre a eficiência do processo DiCTT na oxidação termoquímica do fenol, foram usadas três concentrações iniciais do contaminante aromático (C_{F0}): 500, 2000 e 3000 $mg.L^{-1}$, mantendo as demais variáveis do processo constantes. As condições operacionais utilizadas neste estudo são apresentadas na Tabela 19.

A Figura 33 mostra a evolução da temperatura e pH do efluente líquido no tanque de mistura perfeita (Tanque 2) ao longo do processo, variando apenas a concentração inicial de fenol. Fica evidenciado que a concentração de fenol não influencia a curva de aquecimento da fase líquida, alcançando uma temperatura final de aproximadamente 350K (77°C). Um comportamento esperado visto que a variação da concentração, nos diferentes experimentos, não é suficiente para mudar significativamente as propriedades químicas e termofísicas do efluente, já que a potência dissipada no processo é a mesma para todos os casos, assim como o excesso de ar e a vazão do efluente que permaneceram constantes ao longo desses ensaios.

Tabela 19: Parâmetros operacionais da unidade de tratamento de efluentes líquidos para o estudo da influência da concentração inicial de fenol.

Ensaios	C_{F0} ($mg.L^{-1}$)	Q_{GN} ($m^3.h^{-1}$)	E (%)	Q_L ($L.h^{-1}$)	Q_{RG} (%)	R (%)
E5	500	4	40	170	50	50
E6	2000	4	40	170	50	50
E7	3000	4	40	170	50	50

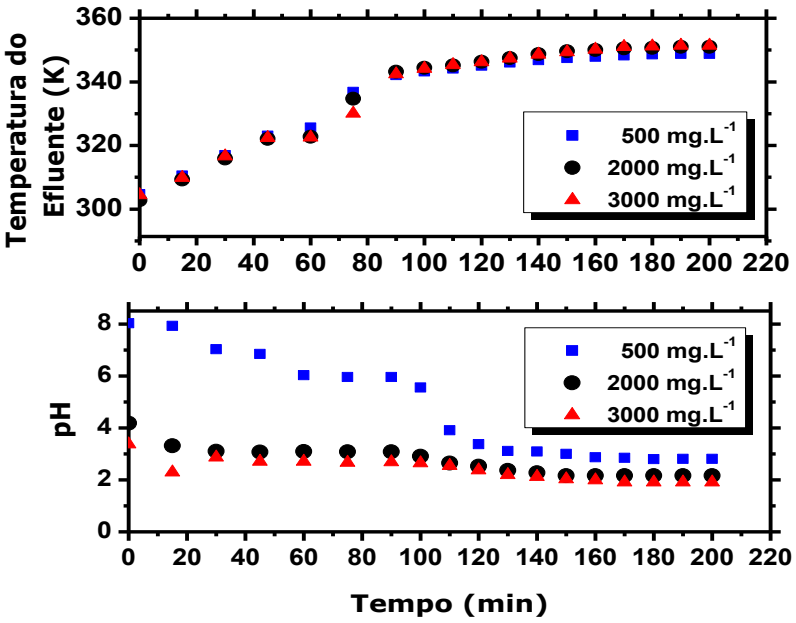


Figura 33: Evolução da temperatura e pH do efluente líquido em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4m^3.h^{-1}; Q_L=170L.h^{-1}; R=50% e Q_{RG}=50%.

As curvas da evolução do pH (Figura 33) mostram que para as concentrações de 2000 e 3000 mg.L^{-1} de fenol, o pH inicial já apresenta valores baixos, 4 e 3, respectivamente, enquanto para uma C_{F0}=500 mg.L^{-1}, o pH envolve um valor inicial de 8. Uma provável explicação para este fenômeno pode estar diretamente ligado à quantidade de peróxido de hidrogênio adicionado. No procedimento adotado para a preparação do efluente sintético, o peróxido é misturado à solução de fenol no tanque de preparação, naquele momento podem ocorrer reações não controladas. Como a razão molar estequiométrica da mistura é mantida constante, para maiores concentrações de fenol a disponibilidade do oxidante no meio é maior, potencializando este efeito e diminuindo o pH inicial devido à uma possível oxidação prematura do fenol, formando ácidos orgânicos.

As Figuras 34 e 35 apresentam o perfil de degradação do fenol e da conversão do COT em função do tempo, respectivamente, para diferentes concentrações iniciais de fenol estudadas.

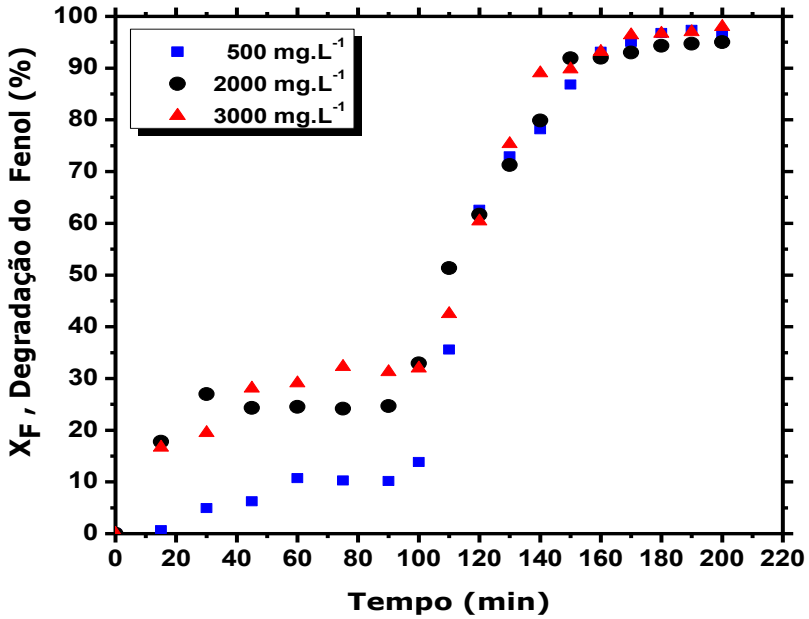


Figura 34: Evolução da degradação do fenol em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4m^3.h^{-1}; Q_L=170L.h^{-1}; R=50% e Q_{RG}=50%.

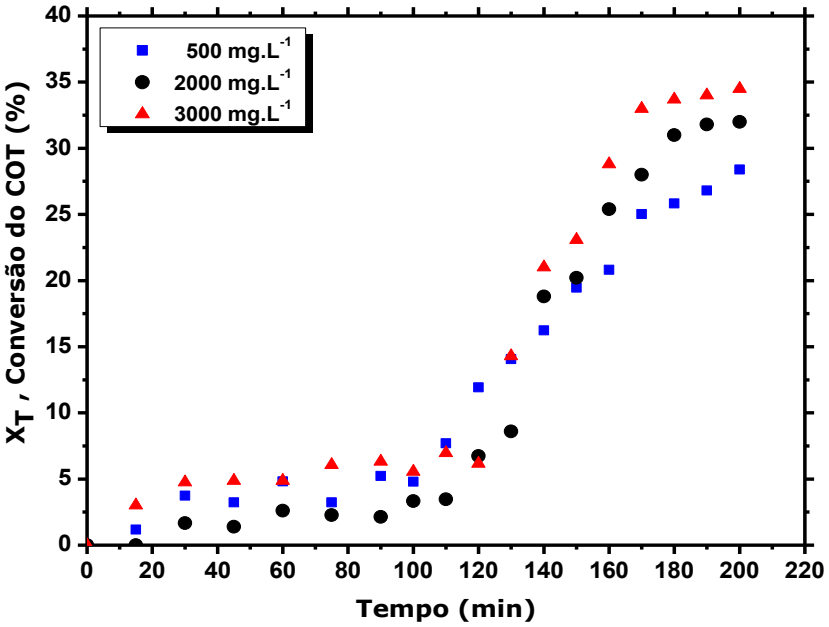


Figura 35: Evolução da conversão do COT em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4m^3.h^{-1}; Q_L=170L.h^{-1}; R=50% e Q_{RG}=50%.

A Figura 34 evidencia claramente que o aumento da concentração inicial de fenol de 500 a 3000 mg.L^{-1} não interfere na duração da primeira etapa da reação, chamada de período de indução, e não apresenta um efeito significativo sobre a degradação do fenol após um tempo de aproximadamente 130 min. Após o período

de indução, ao redor de 110 min, a velocidade da reação se torna mais pronunciada, como era esperado, alcançando valores de X_F praticamente iguais após um tempo operacional ao redor de 130 min, independentemente da concentração inicial do fenol. Uma degradação do fenol em torno de 99% é obtida após um tempo de operação de 180 min.

A análise da curva de evolução temporal da conversão do COT, Figura 35, permite identificar um tempo de período de indução também de aproximadamente de 110 min, e mostrar um leve aumento da conversão do COT com aumento da concentração inicial do fenol atingindo valores de X_T de 27,5; 31,5 e 33,5% para valores de C_{F0} de 500, 2000 e 3000 $mg.L^{-1}$, respectivamente, após um tempo operacional de 210 min.

Independentemente do valor da concentração inicial de fenol, o processo apresenta taxas máximas de degradação de fenol próximas de 100% após 170 min de operação, além de proporcionar uma conversão de carbono orgânico total, após uma duração de 210 min, entre um intervalo de variação reduzido, de 27,5 a 33,5%, dentro da faixa da concentração inicial de fenol estudada. Ressalta-se que o excesso de ar usado é de 40% e a taxa de reciclagem dos gases de combustão de 50%.

As Figuras 36 e 37 expressam os resultados obtidos na quantificação das concentrações de formação de hidroquinona e catecol. Os perfis de evolução da concentração da hidroquinona e catecol em função do tempo confirmam claramente o tempo de indução da reação, ao redor de 110 min, identificado inicialmente pelas curvas de evolução temporal da degradação do fenol (Figura 34) e da conversão do COT (Figura 35). Mostra-se também que valores máximos de concentração de hidroquinona e catecol formados, no tempo operacional de aproximadamente 140 min, coincidem com a velocidade máxima de degradação do fenol e conversão do COT e que as concentrações de catecol superam sempre às da hidroquinona.

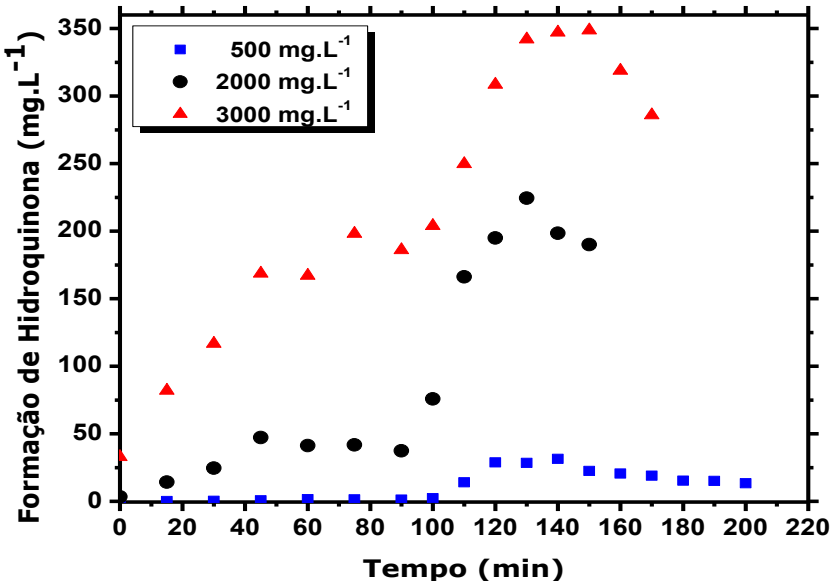


Figura 36: Evolução da formação de hidroquinona em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4m^3.h^{-1}; Q_L=170L.h^{-1}; R=50% e Q_{RG}=50%.

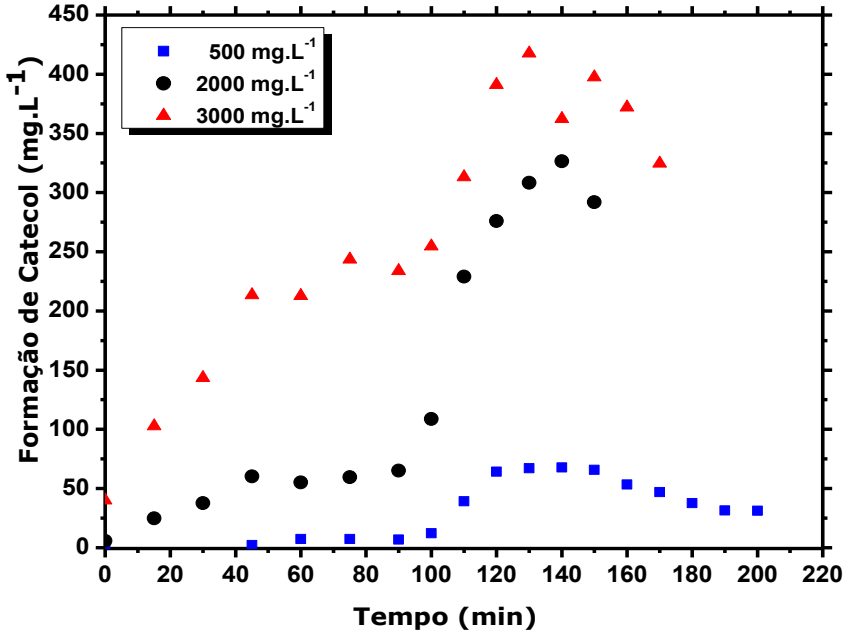


Figura 37: Evolução da formação de catecol em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4m^3.h^{-1}; Q_L=170L.h^{-1}; R=50% e Q_{RG}=50%.

Após 140 min, as concentrações tanto da hidroquinona quanto do catecol diminuem, permitindo assim a formação de outros compostos orgânicos que não sejam ácidos, pois o pH se torna praticamente constante após 140 min de operação (Figura 33). Também nestes ensaios, os produtos decorrentes da oxidação da hidroquinona e catecol são possivelmente aldeídos (glioxal, por exemplo, no caso da

hidroquinona e catecol) e alcenos (1,4 dioxo 2-buteno, por exemplo, no caso da hidroquinona).

4.1.3 Efeito da Taxa de Reciclagem dos Gases de Combustão

Dando seguimento aos trabalhos, a taxa de reciclagem dos resíduos gasosos térmicos decorrentes da combustão do gás natural aprimorou as capacidades de tratamento do processo DiCTT, visto que esta permitiu antecipar o aquecimento da fase líquida e aumentar a transferência de oxigênio (gás/líquido). Neste estudo, pretendeu-se avaliar o efeito da taxa de reciclagem dos gases de combustão por via do manuseio de abertura/fechamento das válvulas MV20 e MV23 que estão interligadas (ver Figura 24). O controle da vazão de reciclagem dos resíduos gasosos da combustão foi realizado por meio da válvula MV20 a qual foi atribuído várias aberturas; 0% (fechada, não há reciclagem dos gases), 50% (metade da abertura) e 100% (abertura total). As características operacionais da unidade de tratamento de efluentes líquidos para o estudo da influência da reciclagem dos gases de combustão estão listadas na Tabela 20.

Tabela 20: Parâmetros operacionais da unidade de tratamento de efluentes líquidos para o estudo da influência da taxa de reciclagem dos gases de combustão.

Ensaios	Q_{RG} (%)	Q_{GN} ($m^3.h^{-1}$)	E (%)	Q_L ($L.h^{-1}$)	C_{F0} ($mg.L^{-1}$)	R (%)
E11	0	4	40	170	500	50
E12	50	4	40	170	500	50
E13	100	4	40	170	500	50

A evolução da temperatura e pH do efluente líquido no tanque de alimentação ao longo do processo estão apresentadas na Figura 38. Nesta, se evidencia que a abertura da válvula de 0 a 100% não teve uma influência significativa no aquecimento da fase líquida, com gradientes de temperatura não ultrapassando os 5ºC. Já a evolução do pH envolve uma elevação deste à medida que se aumenta a abertura da válvula.

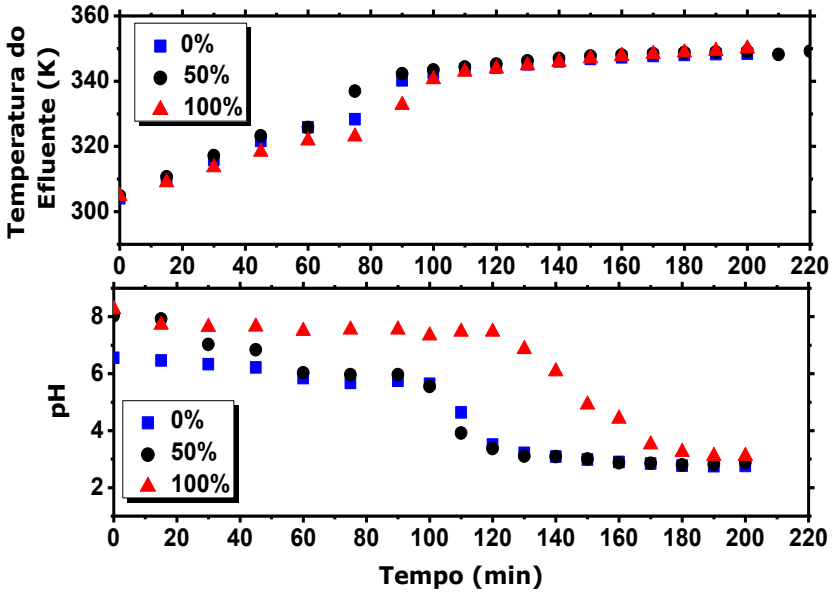


Figura 38: Evolução da temperatura e pH do efluente líquido em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4 $m^3.h^{-1}$; Q_L=170L.h^{-1}; R=50% e C_{F0}=500 mg.L^{-1}.

As Figuras 39 e 40 apresentam o perfil de degradação do fenol e da conversão do COT em função do tempo, respectivamente, para diferentes aberturas da válvula de reciclagem dos resíduos térmicos gasosos (resultado que merece um estudo mais aprofundado).

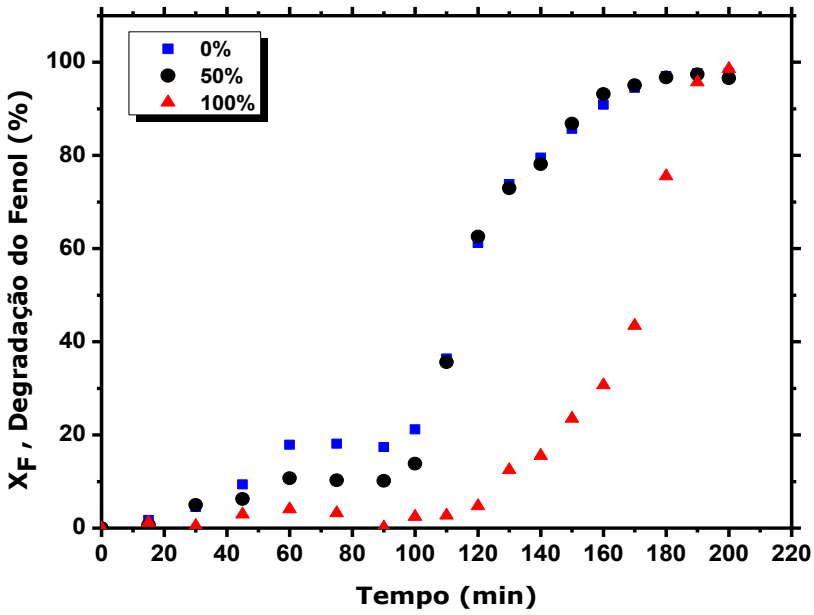


Figura 39: Evolução da degradação do fenol em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4m^3/h; Q_L=170L/h; R=50% e C_{F0}=500 mg.L^{-1}.

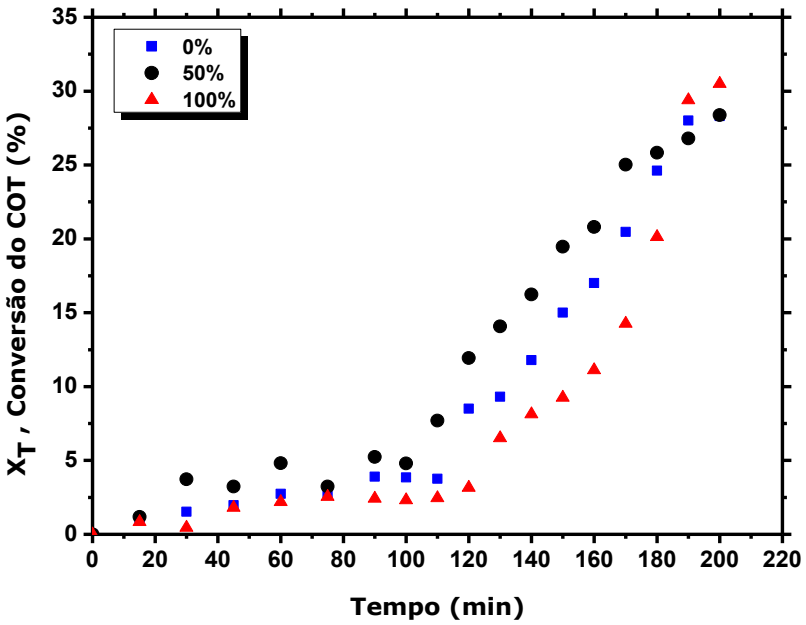


Figura 40: Evolução da conversão do COT em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4 $m^3.h^{-1}$; Q_L=170L.h^{-1}; R=50% e C_{F0}=500 mg.L^{-1}.

A Figura 39 mostra um perfil de degradação de fenol semelhante para as aberturas de 0 e 50% e acima em relação ao obtido com a abertura de 100%, porém atinge valores de degradação do fenol praticamente iguais, em torno de 99%, após um tempo de 200 min. Entretanto, na avaliação da conversão do COT, Figura 40, esta aumenta com o aumento da abertura da válvula de 0 a 50%. Todavia, após 200 min de operação, se alcança a mesma conversão do COT de 30%, independentemente da taxa de reciclagem dos resíduos gasosos térmicos usados (0, 50 e 100%). Ressalta-se que a execução desses ensaios envolve um excesso de ar de 40%.

As Figuras 41 e 42 resumem os resultados obtidos na quantificação das concentrações de formação de hidroquinona e catecol. Evidencia-se que os perfis temporais de formação de hidroquinona e catecol acompanham os perfis temporais de degradação do fenol e conversão do COT, para cada abertura da válvula estudada, de 0, 50 e 100%. Outrossim, as Figuras 41 e 42 mostram valores máximos de hidroquinona e catecol obtidos em um tempo de aproximadamente 140 min, para as aberturas de válvula de 0 e 50%, e aproximadamente de 180 min, para a abertura de válvula de 100%, coincidindo praticamente com o tempo de velocidade máxima de degradação do fenol (Figura 39) e de conversão do COT (Figura 40).

Após 140 min (para Q_{RG}= 0 e 50%) e 180 min (para Q_{RG}=100%), as concentrações tanto da hidroquinona quanto do catecol diminuem, permitindo assim a formação de outros compostos orgânicos que não sejam ácidos, pois o pH se torna praticamente constante (pH=3) (Figura 38). Novamente, para a oxidação da hidroquinona e catecol ocorre provavelmente à formação de aldeídos (glioxal) e alcenos (1,4 dioxo 2-buteno).

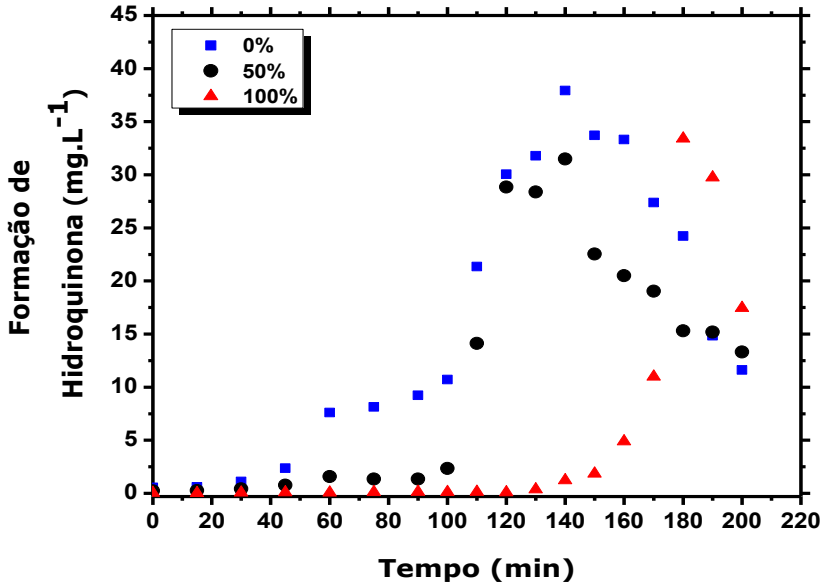


Figura 41: Evolução da formação de hidroquinona em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4 $m^3.h^{-1}$; Q_L=170L.h^{-1}; R=50% e C_{F0}=500 mg.L^{-1}.

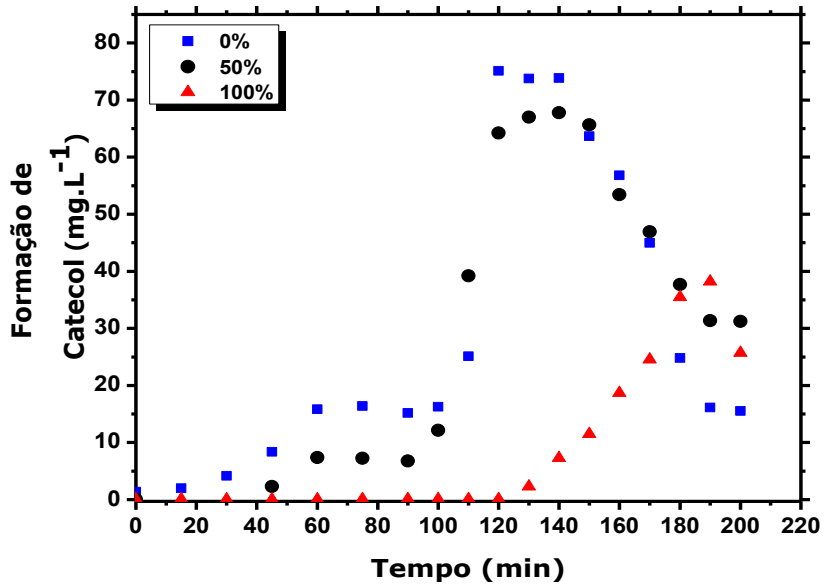


Figura 42: Evolução da formação de catecol em função do tempo de operação. E=40%; Q_{GN}=4 $m^3.h^{-1}$; Q_L=170L.h^{-1}; R=50% e C_{F0}=500 mg.L^{-1}.

4.2 TESTES PRELIMINARES DA SEGUNDA ETAPA

Os estudos preliminares da segunda etapa deste trabalho foram iniciados com a validação da metodologia de detecção do fenol e de seus principais compostos de degradação por oxidação avançada, a hidroquinona, o catecol e a para-benzoquinona, adotando o método CLAE como técnica de análise.

Em seguida, foram realizados ensaios de oxidação temoquímica do fenol adotando os dois modos operacionais, MO1 e MO2, descritos no parágrafo 3.2, procurando-se identificar o método operacional mais eficiente na degradação do fenol e na conversão do COT.

No final desta segunda etapa, foram desenvolvidos ensaios de oxidação do fenol avaliando o efeito da variável operacional razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio (R), mantendo-se fixas as demais variáveis do processo.

A seguir estão apresentados os resultados obtidos durante os testes preliminares na segunda etapa do presente trabalho de pesquisa.

4.2.1 Validação da Metodologia: Análise por CLAE

Os padrões preparados com os compostos orgânicos conforme o (item 3.3.1) foram logo em seguida analisados mediante o método CLAE de acordo com as condições descritas no item 3.4.2.a.

4.2.1.a Detecção de Fenol, Hidroquinona, Catecol e para-Benzoquinona nas Análises por CLAE

Na análise por CLAE, cada composto apresenta um tempo de retenção específico, sendo possível qualificar a presença de cada um na matriz analisada. Neste estudo, verifica-se que o fenol apresenta um tempo de retenção de 24,5 min, a hidroquinona de 7,5 min, o catecol de 14,5 min e a para-benzoquinona de 12 min.

A fim de obter a validação para os compostos orgânicos separadamente estudados, foram preparadas 7 curvas com 5 diferentes concentrações. As Tabelas

A4 e A5, Apêndice II, apresentam os resultados das análises das 7 curvas para a menor e maior faixa de trabalho, respectivamente, referentes ao composto orgânico fenol.

Com base nos resultados obtidos e descritos nas Tabelas A4 e A5, Apêndice II, foi possível calcular a média das áreas obtidas, bem como o desvio padrão existente entre estas. Foi possível ainda avaliar a dispersão dos valores utilizando o teste de Grubb´s (cálculo do G<, conforme a Equação (90), e cálculo do G>, de acordo com a Equação (91)) (OLIVEIRA, 2008; apud NAPOLEÃO, 2011). Os resultados dessas análises estão representados nas Tabelas 21 e 22.

$$G_{<} = \frac{\bar{x} - x_{i<}}{s} \tag{90}$$

$$G_{>} = \frac{\bar{x} - x_{i>}}{s} \tag{91}$$

Tabela 21: Valor da média das áreas, desvio padrão e teste de Grubb´s para o fenol, na menor faixa de trabalho estudada.

CONCENTRAÇÃO ($mg.L^{-1}$)	MÉDIA DAS ÁREAS	DESVIO PADRÃO	TESTE DE GRUBB'S PARA INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95%	
			G<	G>
300	4611459	173786,2	1,115	1,481
500	7523279	525445,9	1,370	1,323
700	10319565	1202042	1,453	0,934
850	11879229	2019611	1,372	0,952
1000	15489872	395473,4	0,143	0,329

Tabela 22: Valor da média das áreas, desvio padrão e teste de Grubb´s para o fenol, na maior faixa de trabalho estudada.

CONCENTRAÇÃO ($mg.L^{-1}$)	MÉDIA DAS ÁREAS	DESVIO PADRÃO	TESTE DE GRUBB'S PARA INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95%	
			G<	G>
1100	17349385	132276,5	0,834	1,203
1200	18659123	215772,4	1,599	1,224
1300	20367485	309394,9	1,330	1,297
1400	21528718	374600,1	1,981	0,845
1500	23051564	132446,5	1,345	1,714

sendo:

$G_<$ = teste de Grubb´s para o menor valor medido;

$G_>$ = teste de Grubb´s para o maior valor medido;

$\bar{x}$ = média;

$x_{i<}$ = menor medida;

$x_{i>}$ = maior medida;

s = estimativa do desvio padrão.

O teste de Grubb's apresenta-se eficiente, pois os valores de G< e G> são inferiores ao valor de 2,020, conforme as condições utilizadas, representadas nas Tabelas 21 e 22.

As mesmas análises foram realizadas para a hidroquinona, conforme pode ser observado nas Tabelas A6 e A7, Apêndice II, as quais apresentam os resultados das análises das 7 curvas para a menor e maior faixa de trabalho, respectivamente, para posterior validação de metodologia da hidroquinona.

Com base nos resultados obtidos e descritos nas Tabelas A6 e A7, Apêndice II, foi possível calcular a média das áreas obtidas com as 7 curvas para as duas faixas de trabalho, bem como o desvio padrão existente entre estas. Foi possível ainda avaliar a dispersão dos valores utilizando o teste de Grubb´s verificando se os

valores obtidos estavam em concordância, utilizando 95% de confiança. Os valores obtidos para essas análises estão dispostos nas Tabelas 23 e 24.

Tabela 23: Valor da média das áreas, desvio padrão e teste de Grubb´s para a hidroquinona, para a menor faixa de trabalho estudada.

CONCENTRAÇÃO ($mg.L^{-1}$)	MÉDIA DAS ÁREAS	DESVIO PADRÃO	TESTE DE GRUBB'S PARA INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95%	
			G<	G>
300	16300014	337814,7	0,922	1,966
500	17292400	149435,4	1,770	1,226
700	18825575	173848,6	1,790	1,197
850	19978175	77460,64	1,324	1,134
1000	21252886	92445,59	1,344	1,097

Tabela 24: Valor da média das áreas, desvio padrão e teste de Grubb´s para a hidroquinona, para a maior faixa de trabalho estudada.

CONCENTRAÇÃO ($mg.L^{-1}$)	MÉDIA DAS ÁREAS	DESVIO PADRÃO	TESTE DE GRUBB'S PARA INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95%	
			G<	G>
1100	16300014	337814,7	0,922	1,966
1200	17292400	149435,4	1,770	1,226
1300	18825575	173848,6	1,790	1,197
1400	19978175	77460,64	1,324	1,134
1500	21252886	92445,59	1,344	1,097

Conforme verificado para o fenol e a hidroquinona, os valores de G> e G< apresentam-se dentro dos valores esperados.

As mesmas análises foram realizadas para o catecol, conforme descritos nas Tabelas A8 e A9, Apêndice II, que apresentam os resultados das análises das 7 curvas para as duas faixas estudadas.

Com base nos resultados obtidos e descritos nas Tabelas A8 e A9, Apêndice II, foi possível calcular a média das áreas, o desvio padrão e a dispersão dos valores para as duas faixas estudadas (menor e maior), utilizando o teste de Grubb´s.

Os valores obtidos para essas análises estão dispostos nas Tabelas 25 e 26, sendo satisfatórios para um nível de confiança de 95% de G< e G> inferiores ao valor de 2,020.

Tabela 25: Valor da média das áreas, desvio padrão e teste de Grubb´s para o catecol, na menor faixa de trabalho estudada.

CONCENTRAÇÃO ($mg.L^{-1}$)	MÉDIA DAS ÁREAS	DESVIO PADRÃO	TESTE DE GRUBB'S PARA INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95%	
			G<	G>
300	7020376	325451,2	1,253	1,225
500	11346929	959099,8	1,383	1,075
700	15269293	2167047	0,343	1,004
850	17241198	3188910	1,233	1,126
1000	24237245	155258,1	1,047	1,574

Tabela 26: Valor da média das áreas, desvio padrão e teste de Grubb´s para o catecol, para a maior faixa de trabalho estudada.

CONCENTRAÇÃO ($mg.L^{-1}$)	MÉDIA DAS ÁREAS	DESVIO PADRÃO	TESTE DE GRUBB'S PARA INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95%	
			G<	G>
1100	26503740	380554,2	1,723	0,832
1200	27853817	2103622	2,224	0,510
1300	31309591	358373,9	0,842	1,220
1400	33344635	235635,3	1,009	1,093
1500	35052826	916831,4	2,114	0,842

A fim de obter a validação da para-benzoquinona os mesmos procedimentos descritos para o fenol, a hidroquinona e o catecol foram realizados. As Tabelas A10 e A11, Apêndice II, indicam os resultados das análises das sete curvas para a maior

e menor faixa de análise estudada, para que se possa efetuar a sua validação para o composto analisado (para-benzoquinona).

Os mesmos procedimentos citados anteriormente também foram adotados para as faixas de concentrações, conforme listados nas Tabelas 27 e 28.

Tabela 27: Valor da média das áreas, desvio padrão e teste de Grubb´s para a para-benzoquinona, para o menor nível de trabalho estudado.

CONCENTRAÇÃO ($mg.L^{-1}$)	MÉDIA DAS ÁREAS	DESVIO PADRÃO	TESTE DE GRUBB'S PARA INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95%	
			G<	G>
300	22153732	2104345	0,788	1,521
500	33579322	5330599	1,393	1,313
700	48395429	9296644	1,233	1,067
850	54645338	10707257	1,338	1,040
1000	74983056	2255151	1,75	1,020

Tabela 28: Valor da média das áreas, desvio padrão e teste de Grubb´s para a para-benzoquinona, para o maior nível de trabalho estudado.

CONCENTRAÇÃO ($mg.L^{-1}$)	MÉDIA DAS ÁREAS	DESVIO PADRÃO	Teste de Grubb's com 95% de confiança	
			G<	G>
1100	75113089	9801627	2,170	0,680
1200	81325469	3263163	1,566	1,146
1300	84766535	3023471	1,488	1,191
1400	86735427	2608113	1,619	1,115
1500	87785000	2426794	1,244	1,625

4.2.1.b Análise de Linearidade

A análise de linearidade de uma curva é dada através da regressão linear e o cálculo do coeficiente de correlação (R^2). A Figura 43 apresenta a curva analítica do fenol relacionando a área média para as concentrações do fenol (C_F) que variam de 300 a 1000 $mg.L^{-1}$ obtida com a respectiva concentração do composto orgânico.

Conforme pode ser verificado, um valor superior a 0,90 é encontrado na Figura 43, obedecendo, portanto, aos padrões exigidos pelo INMETRO (INMETRO, 2010).

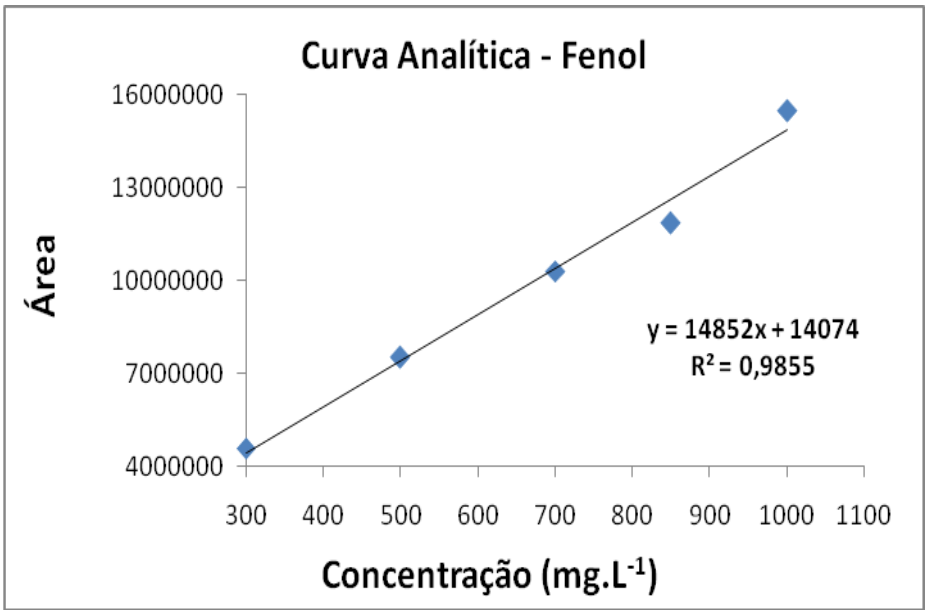


Figura 43: Curva analítica para o composto orgânico (fenol). C_F = 300 a 1000 mg.L^{-1}.

A Equação 92 representa a linearidade da curva analítica obtida para C_F que variam de 300 a 1000 mg.L^{-1}.

$$y = 14852x + 14074 \quad (92)$$

Sendo y=a área e x=a concentração de fenol (C_F).

A Figura 44 mostra a curva analítica do fenol relacionando a área média com C_F, que variam de 1100 a 1500 mg.L^{-1}. Conforme analisado, um valor superior a 0,99 é encontrado, obedecendo, portanto, aos padrões exigidos pelo INMETRO.

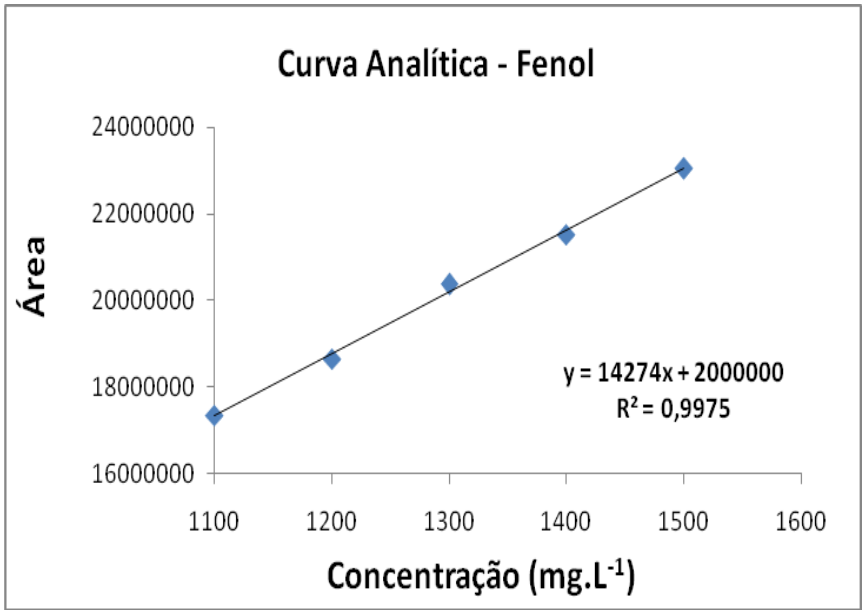


Figura 44: Curva analítica para o composto orgânico (fenol). C_F= 1100 a 1500 mg.L^{-1}.

A Equação 93 representa a linearidade da curva analítica obtida para C_F que variam de 1100 a 1500 mg.L^{-1}.

$$y = 14274x + 2000000 \quad (93)$$

Sendo y=a área e x=a concentração do fenol (C_F).

A Figura 45 apresenta a curva analítica da hidroquinona para as concentrações (C_H) que variam de 300 a 1000 mg.L^{-1} relacionando a área média obtida com as respectivas concentrações deste composto orgânico. Conforme pode ser verificado, o valor de R^2 é de 0,9821, obedecendo, portanto, aos padrões exigidos pelo INMETRO.

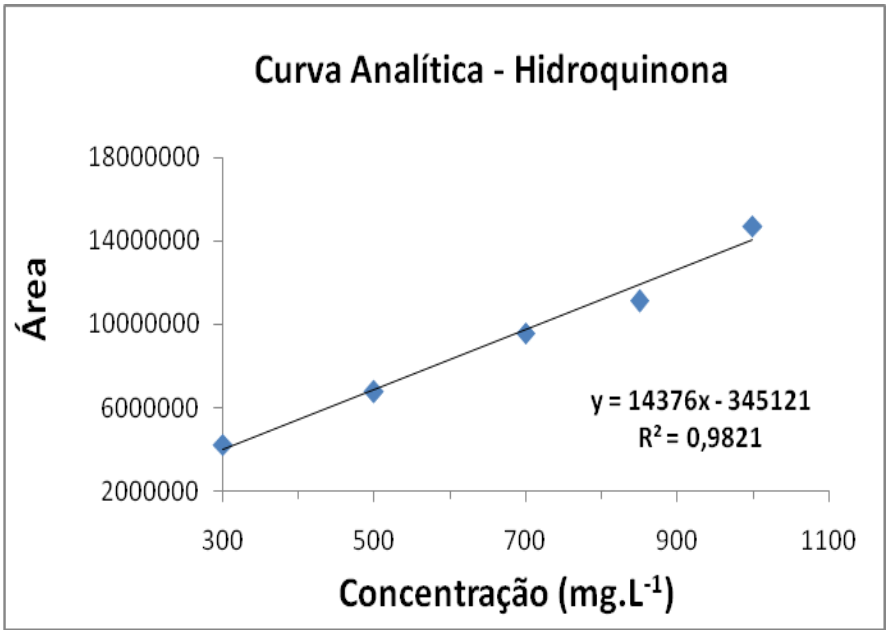


Figura 45: Curva analítica para o composto orgânico (hidroquinona). C_H= 300 a 1000 mg.L^{-1}.

A Equação 94 representa a linearidade da curva analítica obtida para C_H que variam de 300 a 1000 mg.L^{-1}.

$$y = 14376x – 345121 \quad (94)$$

Sendo y=a área e x=a concentração da hidroquinona (C_H).

A Figura 46 apresenta a curva analítica para C_H que variam de 1100 a 1500 mg.L^{-1}, as quais estão relacionadas com a área média obtida. Conforme observado, o valor de R^2 é de 0,9969, obedecendo, portanto, aos padrões exigidos pelo INMETRO.

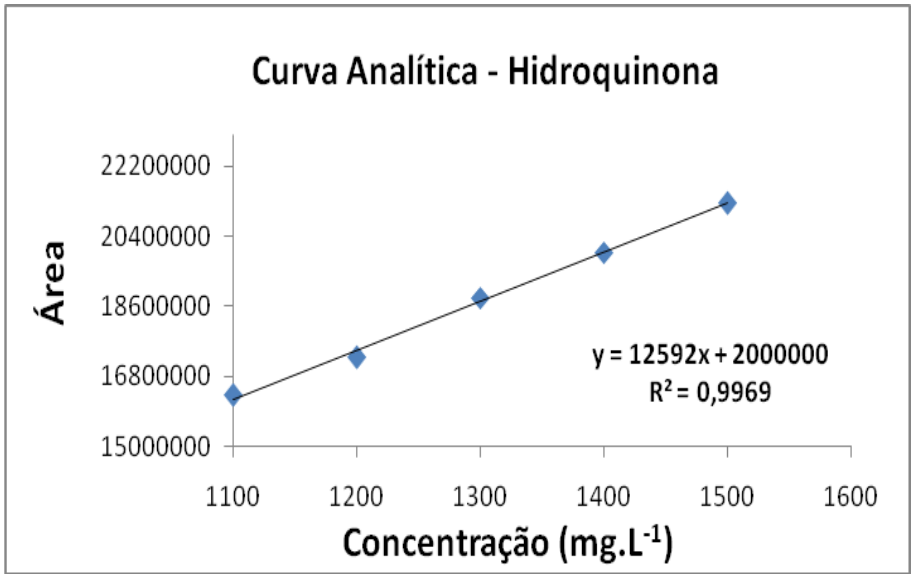


Figura 46: Curva analítica para o composto orgânico (hidroquinona). C_H= 1100 a 1500 $mg.L^{-1}$.

A Equação 95 representa a linearidade da curva analítica obtida para C_H que variam de 1100 a 1500 $mg.L^{-1}$.

$$y = 12592x + 2000000 \quad (95)$$

Sendo y=a área e x=a concentração de hidroquinona (C_H).

Na Figura 47 está representada a curva analítica referente ao catecol relacionando a área média para as concentrações (C_C) que variam de 300 a 1000 $mg.L^{-1}$) obtida com a concentração do composto. Observa-se neste gráfico um valor de R^2 de 0,9468 de acordo com as exigências do INMETRO.

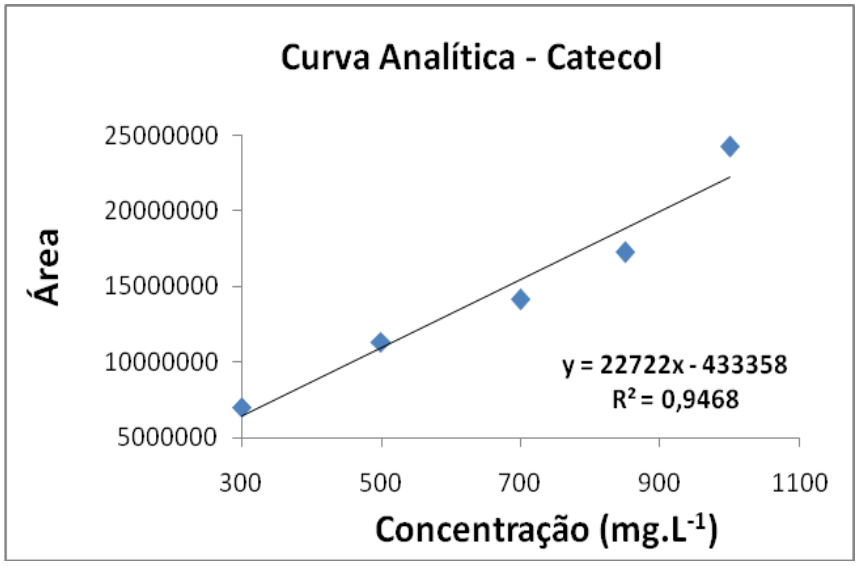


Figura 47: Curva analítica para o composto orgânico (catecol). C_C= 300 a 1000 mg.L^{-1}.

A Equação 96 representa a linearidade da curva analítica obtida para C_C que variam de 1100 a 1500 mg.L^{-1}.

$$y = 12592x + 2000000 \quad (96)$$

Sendo y=a área e x=a concentração de catecol (C_C).

A Figura 48 evidencia a curva analítica referente ao catecol relacionando a área média para C_C que variam de 1100 a 1500 mg.L^{-1}. Neste caso, é obtido um valor do coeficiente de correlação igual a 0,9821 atendendo também as exigências do INMETRO.

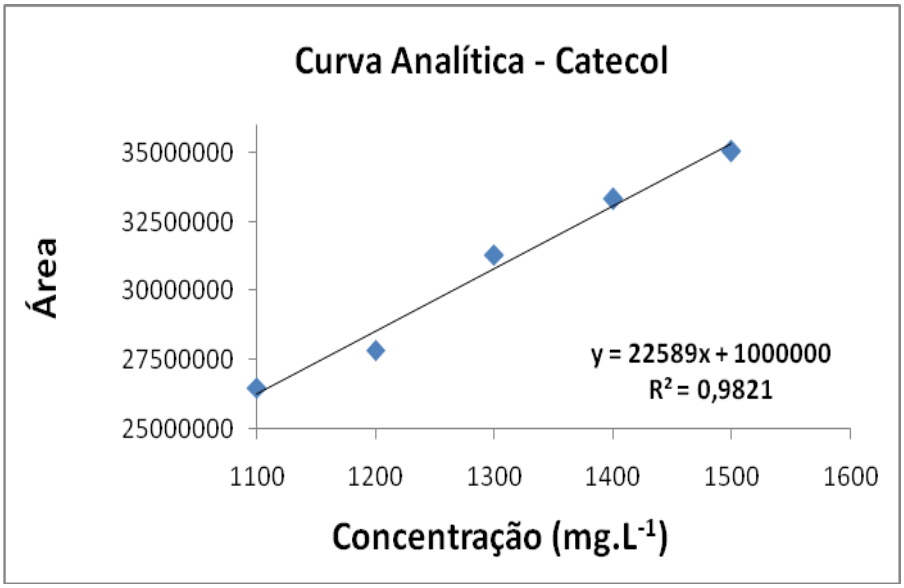


Figura 48: Curva analítica para o composto orgânico (catecol). C_C= 1100 a 1500 mg.L^{-1}.

A Equação 97 representa a linearidade da curva analítica obtida para C_C que variam de 1100 a 1500 mg.L^{-1}.

$$y = 22589x + 1000000 \quad (97)$$

Sendo y=a área e x=a concentração de catecol (C_C).

As Figuras 49 e 50 mostram a curva analítica referente à para-benzoquinona com relação à área e a concentração (C_p) deste composto (300-1000 mg.L^{-1}) e de (1100-1500 mg.L^{-1}), respectivamente. Estes gráficos apresentam os valores de R^2 de 0,9689 e 0,9019, estando em concordância com as exigências do INMETRO.

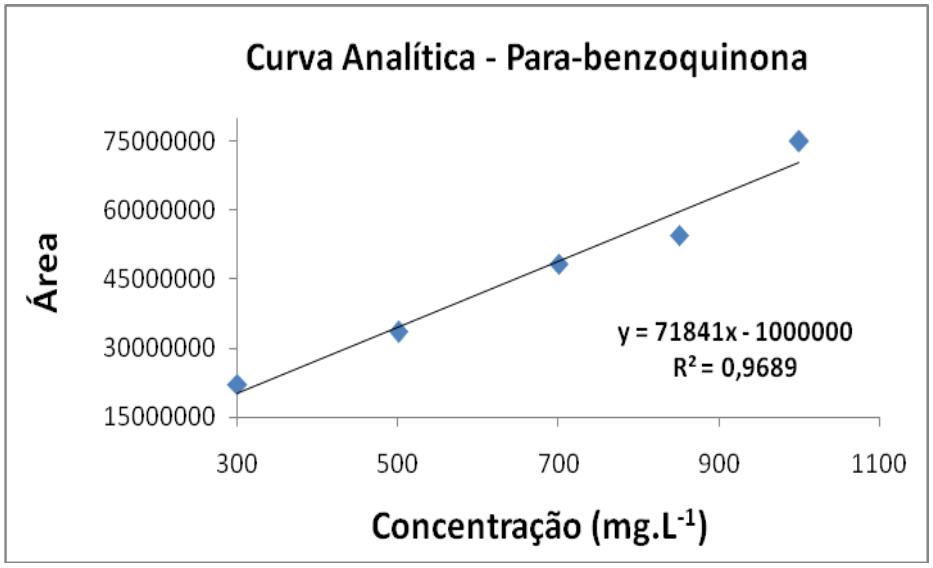


Figura 49: Curva analítica para o composto orgânico (para-benzoquinona). C_p=300 a 1000 mg.L^{-1}.

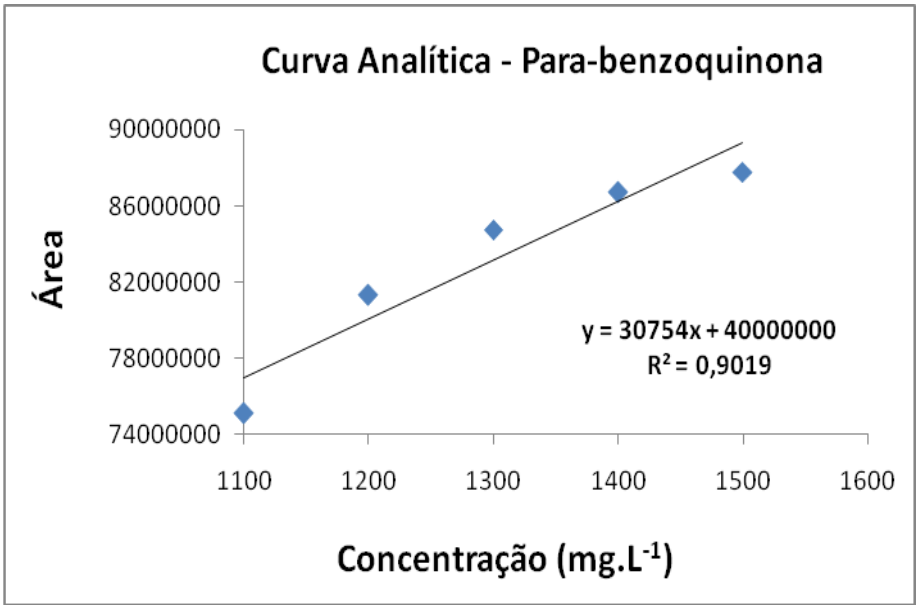


Figura 50: Curva analítica para o composto orgânico (para-benzoquinona). C_p=1100 a 1500 mg.L^{-1}.

As Equações 98 e 99 representam a linearidade das curvas analíticas obtidas para C_p nas suas referidas concentrações (300-1000 mg.L^{-1}) e (1100 a 1500 mg.L^{-1}), respectivamente.

$$y = 71841x – 1000000 \quad (98)$$

$$y = 30754x + 40000000 \quad (99)$$

Sendo y=a área e x=a concentração da para-benzoquinona (C_p).

4.2.1.c Análise de precisão

A partir da quantificação do CV foi possível obter a precisão dos valores experimentais analisados. Os cálculos foram realizados de acordo com a Equação (48) (de CV), descrita no item 2.5.3.a. Os valores de CV obtidos para cada uma das concentrações utilizadas em cada composto orgânico (fenol, hidroquinona, catecol e para-benzoquinona) na construção da curva estão descritos nas Tabelas 29 e 30.

Tabela 29: Valores obtidos do coeficiente de variância dos compostos orgânicos, para a menor faixa de trabalho estudada.

Concentração ($mg.L^{-1}$)	Coeficiente de Variância (CV%)			
	Fenol	Hidroquinona	Catecol	Para-benzoquinona
300	3,769	9,716	4,636	9,499
500	6,984	15,397	8,453	15,875
700	11,648	10,266	14,192	19,210
850	17,001	14,193	18,496	19,594
1000	2,553	0,476	0,641	3,008

Tabela 30: Valores obtidos do coeficiente de variância dos compostos orgânicos, para a maior faixa de trabalho estudada.

Concentração ($mg.L^{-1}$)	Coeficiente de Variância (CV%)			
	Fenol	Hidroquinona	Catecol	Para-benzoquinona
1100	0,762	2,073	1,436	13,049
1200	1,156	0,864	7,552	4,013
1300	1,519	0,924	1,145	3,567
1400	1,740	0,388	0,707	3,007
1500	0,575	0,435	2,616	2,764

O valor aceitável para o coeficiente de variância depende do nível de concentração analisado e da complexidade considerada. Horwitz e Albert (2006)

consideram um CV aceitável de até 20% em análises de traços ou impurezas. Quanto menor a amplitude de variação das medidas maior será a precisão do método (LEITE, 2008). Os resultados obtidos para os referidos compostos orgânicos estudados mostram dados precisos, pois os valores de CV são inferiores a 20% para todas as concentrações analisadas.

4.2.1.d Análise de exatidão

Os experimentos foram realizados em triplicata a fim de obter dados exatos nas respostas experimentais da análise. A Tabela 31 apresenta os resultados obtidos para cada um dos compostos orgânicos. A análise da Tabela 31 mostra que para todos os compostos orgânicos obtidos têm-se um percentual de recuperação médio maior ou igual a 84%.

Tabela 31: Resultados das recuperações médias com desvio padrão, respectivamente em termo da concentração do fenol, hidroquinona, catecol e para-benzoquinona.

Concentração ($mg.L^{-1}$)	**Recuperação média (R) – ($mg.L^{-1}$)**			
	Fenol R_1	**Hidroquinona R_2**	**Catecol R_3**	**Para-benzoquinona R_4**
300-500	87,40	88,94	85,22	90,21
300-700	84,50	85,40	84,20	87,60
300-1100	85,63	92,29	84,13	96,11
300-1200	87,04	96,08	84,54	85,01

4.2.1.e Limite de Quantificação e Limite de Detecção

O Limite de Quantificação (LQ) da curva foi obtido através da relação entre a estimativa do desvio padrão da resposta e a inclinação da curva de acordo com a Equação 47 (item 2.5.3.a). A fim de obter o Limite de Detecção (LD) os mesmos parâmetros foram usados conforme a Equação 45 (item 2.5.3.a). As Tabelas 32 e 33 apresentam os resultados de LQ e LD, respectivamente, para cada um dos compostos orgânicos analisados.

Tabela 32: Limites de quantificação da curva analítica referentes aos compostos orgânicos.

Faixa de trabalho	Limite de Quantificação (LQ)			
	Fenol	**Hidroquinona**	**Catecol**	**Para-benzoquinona**
300-1000	117,012	286,946	143,232	292,917
1100-1500	92,67	268,87	168,47	943,41

Tabela 33: Limites de detecção da curva analítica referentes aos compostos orgânicos.

Faixa de trabalho	Limite de Detecção (LD)			
	Fenol	**Hidroquinona**	**Catecol**	**Para-benzoquinona**
300-1000	38,613	94,692	143,232	96,663
1100-1500	30,58	88,53	55,60	311,32

4.2.2 Efeito do Modo Operatório do Processo

Todas as experiências relativas a esta etapa foram realizadas com (Q_{GN}) de 4 $m^3.h^{-1}$, (Q_L) de 170 $L.h^{-1}$, (R)= 50%, (C_{F0}) de 500 $mg.L^{-1}$, (Q_{RG})=50% e (E) de 10%. Os ensaios envolveram o uso do modo operatório 1 ou MO1 (sem preaquecimento da fase líquida) e do modo operatório 2 ou MO2 (com preaquecimento da fase líquida), conforme os procedimentos descritos no item 3.2. A escolha do valor de excesso de ar de 10% nesses experimentos foi baseada nos trabalhos de Teodosio (2010) que evidenciam maiores taxas de degradação do fenol e de conversão do COT nestas condições de suprimento do ar. Os resultados obtidos com o desenvolvimento desses ensaios experimentais estão apresentados a seguir.

A Figura 51 mostra a comparação da evolução da temperatura do efluente líquido em função do tempo, para os dois modos operacionais aplicados no processo DiCTT. Nesta, se observa que os dois perfis apresentam a mesma tendência para elevação da temperatura da fase líquida até estabilização de aproximadamente 76 ^{0}C. Com aplicação do MO2, a estabilização da temperatura é alcançada em um tempo menor, a partir de 100 min do processo, sendo esta estabilização mais rápida quando comparada ao uso do MO1 (190 min). Vale ressaltar que uma temperatura ao redor de 70ºC é obtida nos tempos aproximativos de 100 min e 60 min, para o MO1 e MO2, respectivamente.

A elaboração do perfil da evolução temporal do pH, apresentado na Figura 52, permite caracterizar duas etapas reacionais do processo: a primeira corresponde a uma diminuição lenta (período de indução) ao redor de 100 min para o MO1 e 60 min para o MO2, e a segunda corresponde a uma diminuição rápida do pH.

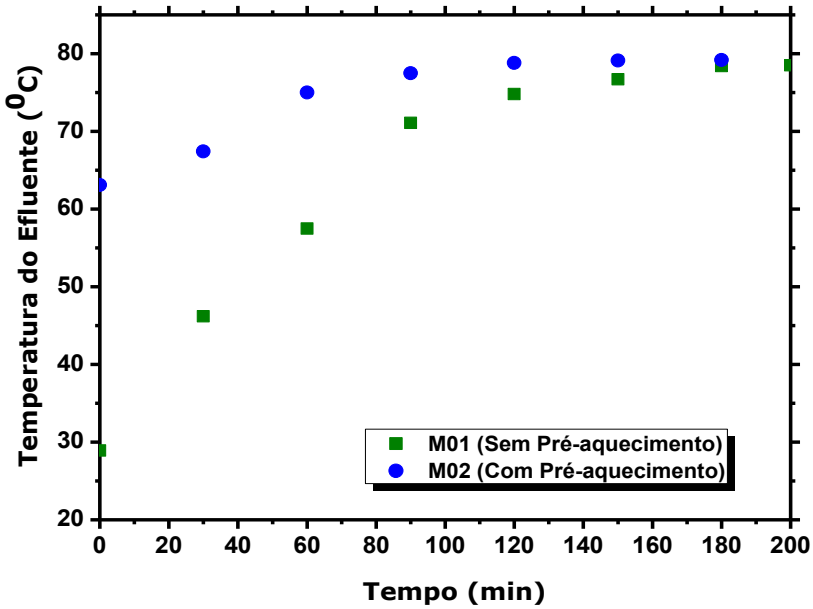


Figura 51: Evolução da temperatura do efluente líquido em função do tempo de operação. (Q_{GN})=4 $m^3.h^{-1}$; (Q_L)=170L.h^{-1}; (E)=10%; (R)=50%; (Q_{RG})=50% e (C_{F0})=500 mg.L^{-1}.

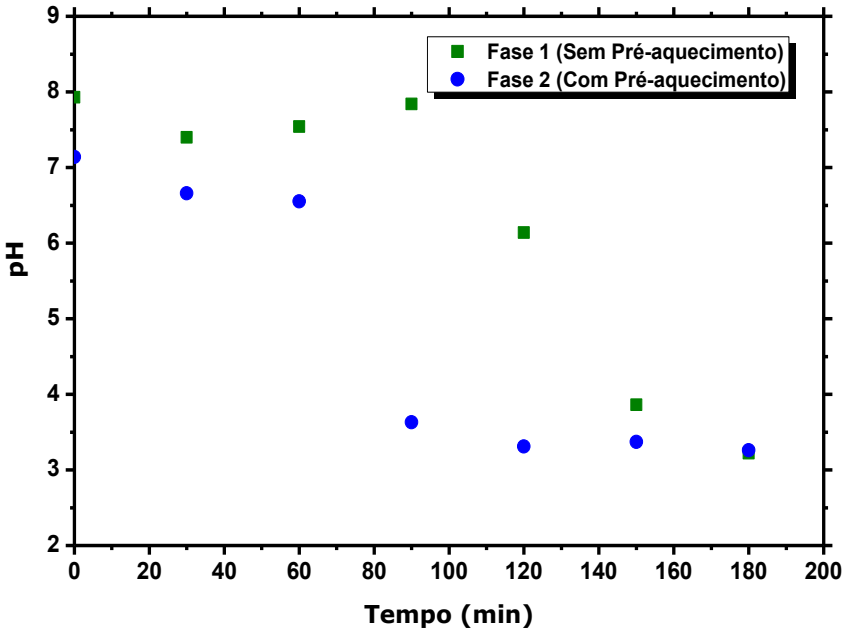


Figura 52: Evolução do pH em função do tempo de operação. (Q_{GN})= 4 $m^3.h^{-1}$; (Q_L)=170L.h^{-1}; (E)=10%; (R)=50%; (Q_{RG})=50% e (C_{F0})=500mg.L^{-1}.

A diminuição do pH se deve à formação de intermediários ácidos incluindo os ácidos carboxílicos que, por sua vez, foram degradados. No entanto, no término do processo, o pH apresenta uma estabilização, a partir de 180 min, para os MO1 e MO2, para valores adjacentes de 3, com formação provavelmente de outros intermediários que não sejam os ácidos, tais como aldeídos e alcenos.

A Figura 53 apresenta os perfis temporais de degradação do fenol para os dois modos operatórios. Nesta, se identifica claramente as duas etapas reacionais já evidenciadas com a medição do pH: período de indução, 100 min com a aplicação do MO1 e 60 min com a aplicação do MO2, seguido do período de reação rápida. Mostra-se também que a degradação completa do fenol é atingida nos tempos operacionais de 200 min para o MO1 e 120 min para o MO2.

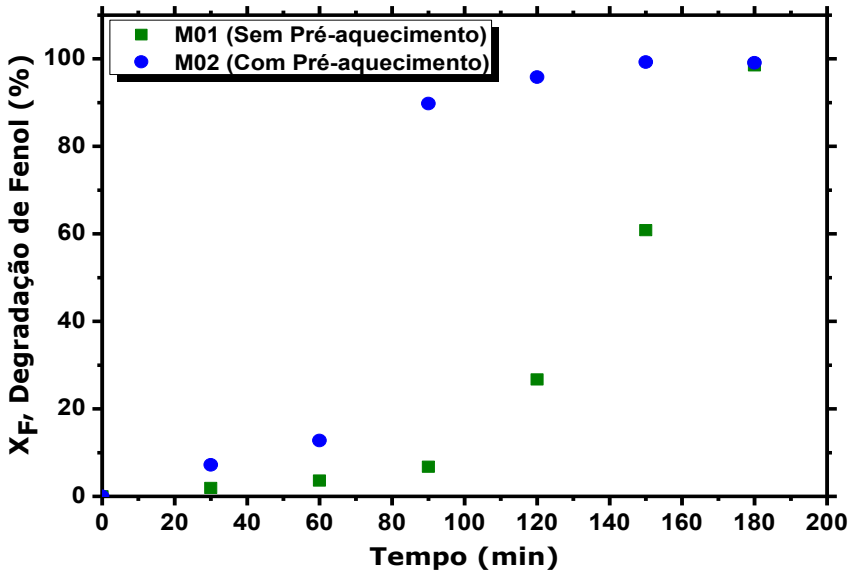


Figura 53: Evolução da degradação do fenol em função do tempo de operação. (Q_{GN})=4 $m^3.h^{-1}$; (Q_L)=170L.h^{-1}; (E)=10%; (R)=50%; (Q_{RG})=50% e (C_{F0})=500 mg.L^{-1}.

A Figura 54 apresenta os perfis temporais de conversão do COT para os dois modos operatórios. Nesta se confirma os tempos de 100 min e 60 min correspondentes à duração do período de indução, para o MO1 e MO2, respectivamente. Uma conversão do COT ao redor de 35% é obtida com o modo operatório 2 após um tempo de 160 min enquanto a mesma conversão é alcançada em tempo maior,190 min, quando se aplica o modo operatório 1.

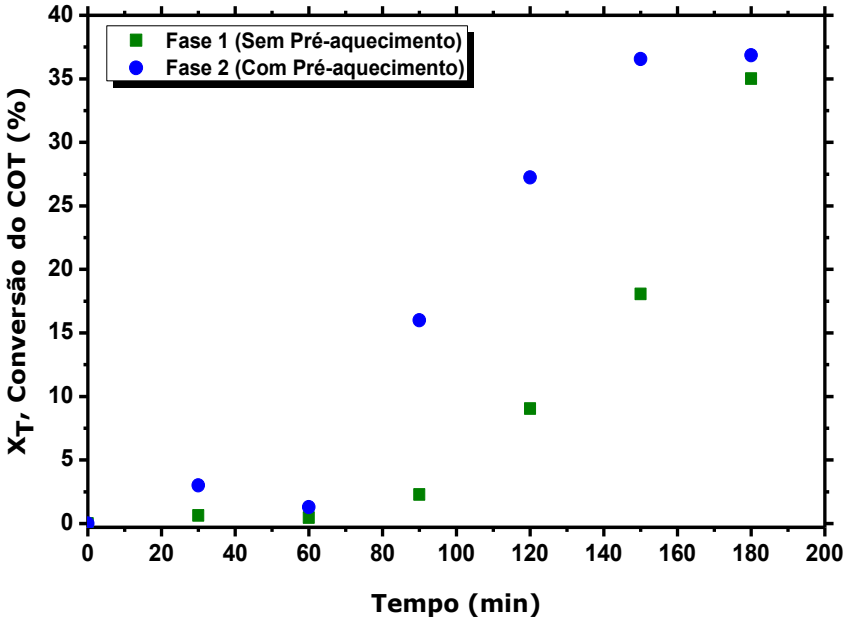


Figura 54: Evolução da conversão do COT em função do tempo de operação. (Q_{GN})= $4m^3.h^{-1}$; (Q_L)=$170L.h^{-1}$; (E)=10%; (R)=50%; (Q_{RG})=50% e (C_{F0})=500 $mg.L^{-1}$.

As Figuras 55 e 56 apresentam a evolução dos perfis temporais da concentração da hidroquina e do catecol, respectivamente, adotando os MO1 e MO2. Nestas, se observa a aparição destes intermediários de degradação do fenol em quantidades mensuráveis somente após o período de indução, 100 min para o MO1 e 60 min para o MO2. Quanto à formação da hidroquinona e catecol alcançam-se as mesmas conclusões descritas nos estudos da primeira etapa preliminar: as concentrações do catecol superam sempre as da hidroquinona, as concentrações máximas da hidroquinona e do catecol coincidem com a velocidade máxima de degradação do fenol e conversão do COT e as concentrações da hidroquinona e do catecol se reduzem, após atingir os seus valores máximos, e se estabilizam no final do processo. Nestes experimentos, se identifica um tempo de 150 min e 90 min para obtenção das concentrações máximas da hidroquinona e do catecol, para o MO1 e MO2, Figuras 55 e 56, respectivamente, tempos que coincidem com os de alcançe da velocidade máxima de degradação do fenol (Figura 53) e de conversão do COT (Figura 54).

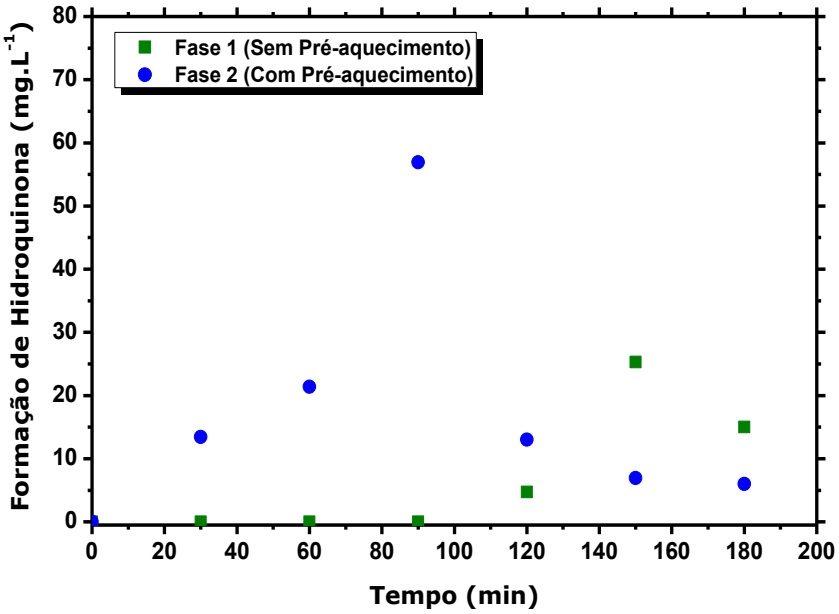


Figura 55: Evolução da concentração da hidroquinona em função do tempo de operação. (Q_{GN})=4m^3.h^{-1}; (Q_L)=170 L.h^{-1}; (E)=10%; (R)=50%; (Q_{RG})=50% e (C_{F0})=500 mg.L^{-1}.

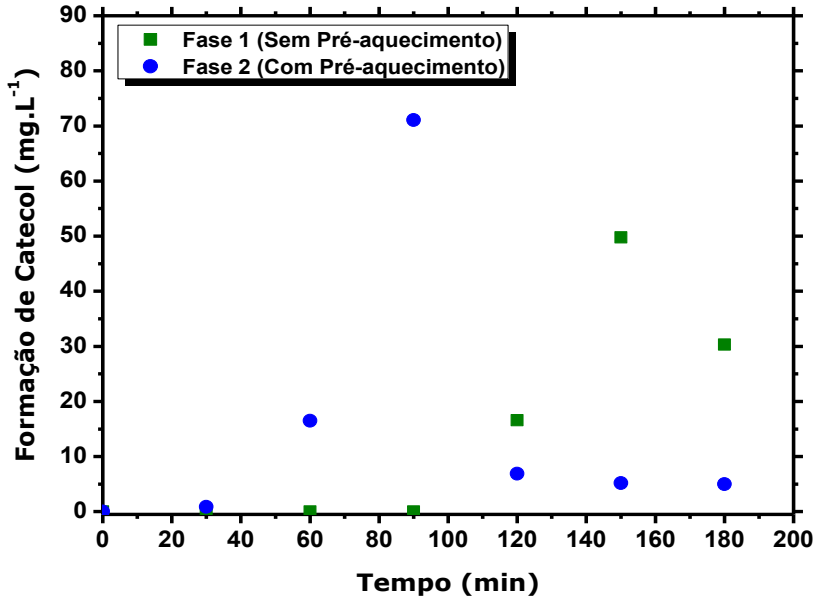


Figura 56: Evolução da concentração do catecol em função do tempo de operação. (Q_{GN})=4m^3.h^{-1}; (Q_L)=170L.h^{-1}; (E)=10%; (R)=50%; (Q_{RG})=50% e (C_{F0})=500 mg.L^{-1}.

Com bases dos resultados obtidos na análise do efeito do modo operatório, tudo indica que a temperatura de aproximadamente 70ºC é a temperatura a partir da qual a reação de oxidação do fenol se torna de fato efetiva. A duração do período de

indução está intimamente relacionada ao tempo de obtenção desta temperatura. Tempos de 100 min e 60 min correspondem ao tempo de alcance da temperatura de aproximadamente 70ºC, aplicando o MO1 e MO2, respectivamente, Figura 51, que coincidem com os tempos do início da redução do pH, Figura 52, da degradação forte do fenol, Figura 53, da conversão rápida do COT, Figura 54, e da formação da hidroquinona, Figura 55 e do catecol, Figura 56.

Os estudos posteriores a realização desses ensaios foram efetuados adotando o modo operatório 2 (MO2).

4.2.3 Efeito da Razão Molar Estequiométrica Fenol/Peróxido de Hidrogênio

A Tabela 34 lista as condições operacionais utilizadas nos diferentes ensaios executadas durante esta etapa.

Tabela 34: Características operacionais da unidade de tratamento de efluentes líquidos para o estudo da influência da razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio.

Ensaios	R (%)	Q_{GN} (m^3/h)	E (%)	Q_L (%)	Q_{RG} (%)	C_{F0} ($mg.L^{-1}$)
E17	50	4,0	10	170	50	500
E18	75	4,0	10	170	50	500
E19	100	4,0	10	170	50	500

As capacidades de tratamento dos efluentes fenólicos pelo processo DiCTT foram avaliadas quantificando as taxas de degradação do fenol e de conversão do COT assim como as concentrações dos intermediários aromáticos formados ao longo do processo.

A elaboração das curvas da evolução do pH *versus* tempo (Figura 57) mostram que a razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio não exerce uma influência significativa na dinâmica da redução do potencial hidrogeniônico, porém com pequenas diferenças nos valores absolutos do pH. Uma concentração equivalente de peróxido de hidrogênio na sua razão molar estequiométrica Fenol/Peróxido é essencial para evitar efeitos destrutivos do excesso deste agente oxidante durante a etapa reacional com o fenol, pois espécies adultas podem reagir

com intermediários, tais como radicais hidroxila, que são responsáveis por uma oxidação direta do fenol. A redução de pH apresentada pela Figura 57 é uma forte indicação que o tratamento por oxidação termoquímica do efluente contaminado por fenol, inicialmente com pH entre 6,5 e 7,5 conduz a formação de espécies químicas de natureza ácida, levando a um valor de pH final de praticamente 3,5.

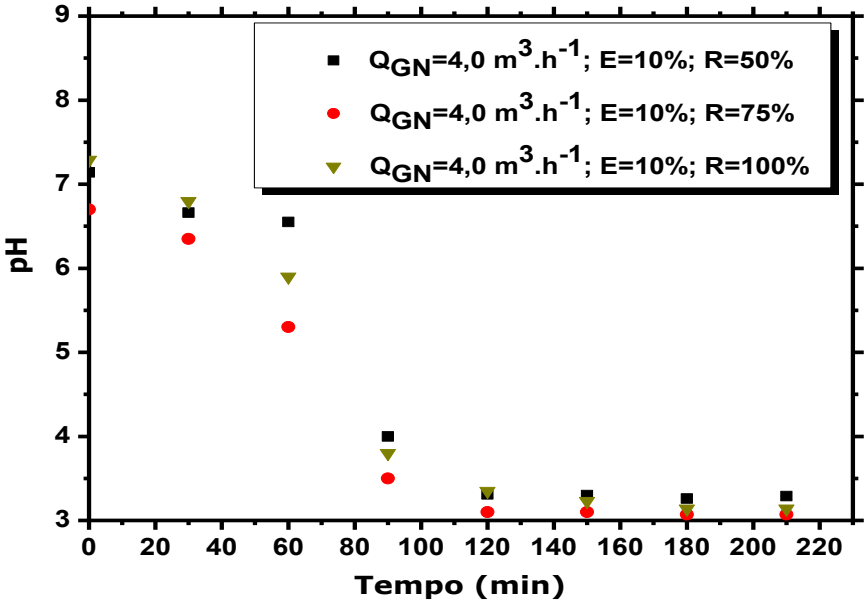


Figura 57: Evolução do pH do efluente em função do tempo de operação. (Q_L)=170L.h^{-1}; (Q_{RG})=50% e (C_{F0})=500 mg.L^{-1}.

As Figuras 58, 59 e 60 apresentam os resultados da evolução do perfil temporal da concentração do fenol e dos intermediários formados (catecol, hidroquinona e para-benzoquinona) nas condições operacionais indicadas nos Ensaios 17 (R=50%), 18 (R=75%) e 19 (R=100%), respectivamente. Pode-se observar que o fenol teve a sua degradação com taxas elevadas, quase 100% após 150 min de operação e que a formação dos intermediários está intimamente relacionada, pois o forte desaparecimento do fenol, após o período de indução, coincide claramente com a produção desses intermediários. Nestas, evidencia-se também que antes do tempo operacional de aproximadamente 30 min a degradação do fenol evolui com uma velocidade lenta, caracterizando esta de primeira etapa do processo reacional, correspondendo ao período de indução. Uma vez alcançada à ativação, a velocidade da reação fica rápida, tornando-se possível a detecção do catecol, da hidroquinona e da para-benzoquinona. As concentrações máximas desses intermediários são obtidas em condição de velocidade máxima de consumo

do fenol identificada no tempo de 80 a 90 min. Após registro máximo das concentrações de catecol, hidroquinona e para-benzoquinona, observa-se imediatamente a redução não desprezível destas até atingir um tempo de aproximadamente 150 min onde não ocorre mais a diminuição destes intermediários devido a sua total estabilização e completa degradação do fenol.

Observa-se também que o catecol apresenta um comportamento diferenciado com uso de um valor de R de 100% (Figura 60), visto que a sua formação ocorre mais rapidamente atingindo a sua concentração máxima no tempo de 60 min, diferentemente quando se usa uma razão R de 50 e 75% condições nas quais se observa uma concentração máxima de catecol após um tempo respectivo de 80-90 min. Tal resultado encontra a sua explicação provavelmente na quantidade excessiva de radicais hidroxila obtida com razão R de 100% que tendem a atacar preferencialmente a posição *orto* do fenol resultando numa formação precoce e elevada do catecol. Já a hidroquinona e a para-benzoquinona teve as suas evoluções de concentrações temporais semelhantes daquelas registradas para os valores da razão de R de 50 e 75%.

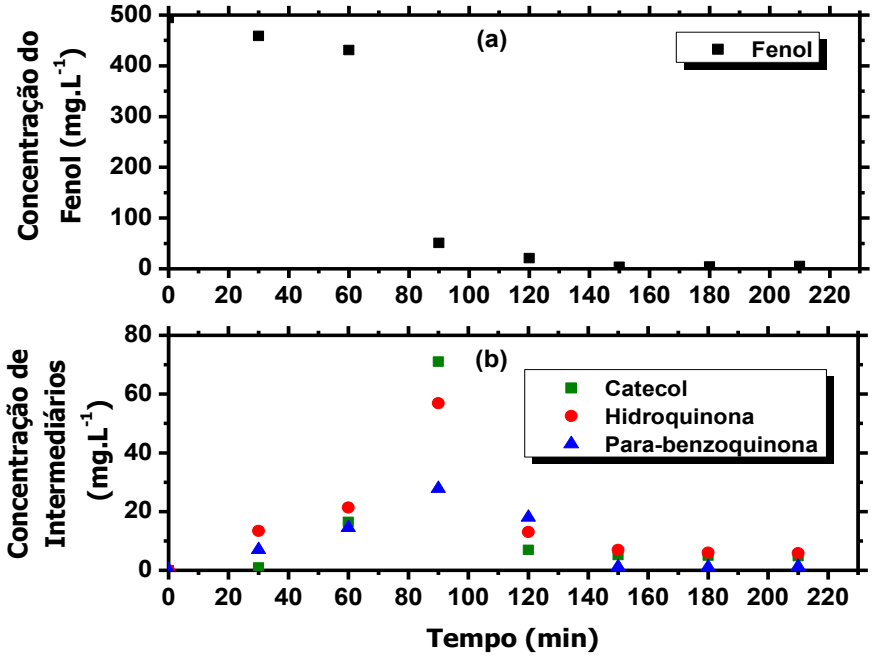


Figura 58: (a) Evolução da concentração do fenol e **b)** da concentração de Intermediários formados (catecol, hidroquinona e para-benzoquinona) em função do tempo de operação. (Q_{GN})= 4 $m^3.h^{-1}$; (Q_L)=170 $L.h^{-1}$; (E)=10%; (Q_{RG})=50; (C_{F0})=500 $mg.L^{-1}$ e (R)=50%.

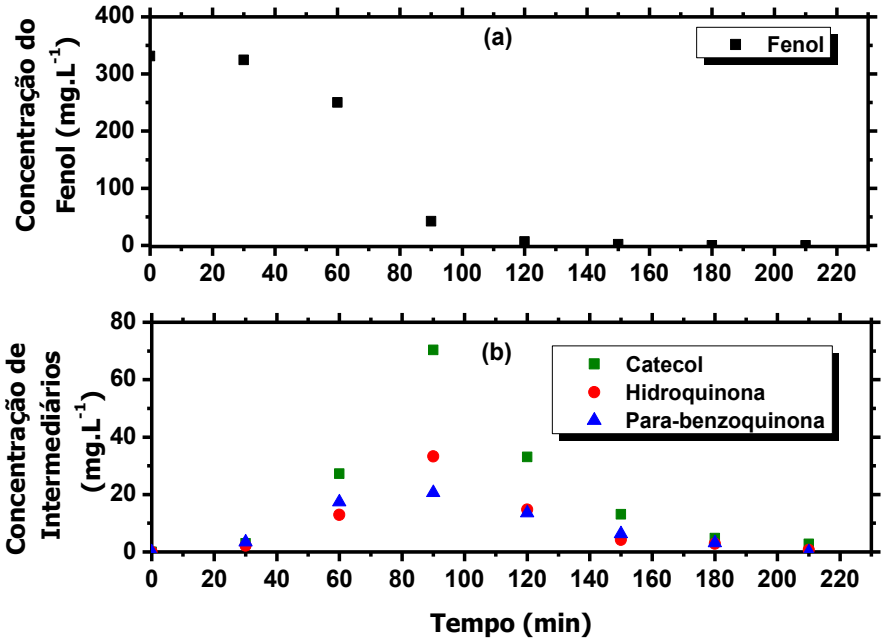


Figura 59: a) Evolução da concentração do fenol e **b)** da concentração de Intermediários formados (catecol, hidroquinona e para-benzoquinona) em função do tempo de operação. (Q_{GN})= 4 $m^3.h^{-1}$; (Q_L)=170L.h^{-1}; (E)=10%; (Q_{RG})=50% (C_{F0})=500mg.L^{-1} e (R)=75%.

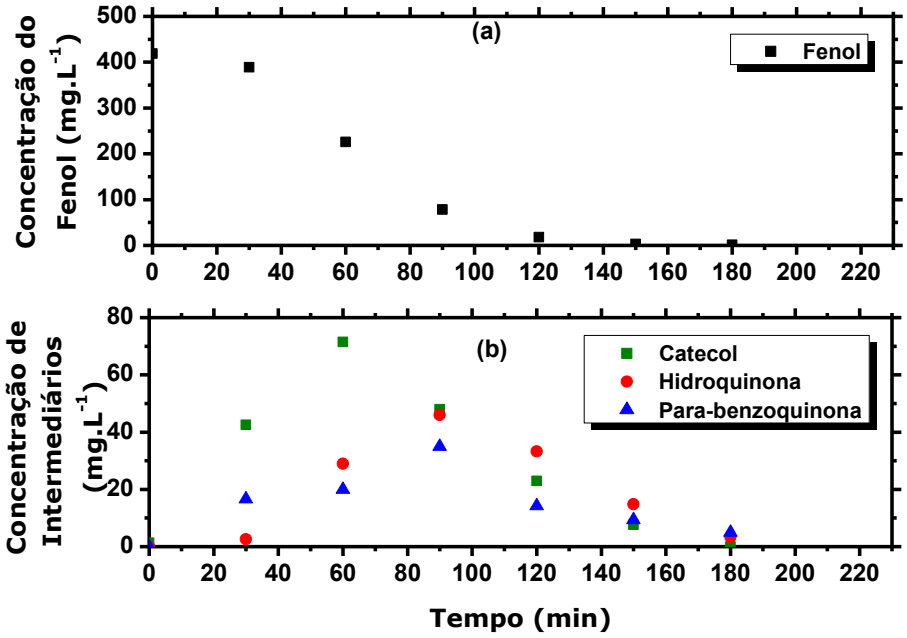


Figura 60: a) Evolução da concentração do fenol **b)** e da concentração de Intermediários formados (catecol, hidroquinona e para-benzoquinona) em função do tempo de operação. (Q_{GN})= 4 $m^3.h^{-1}$; (Q_L)=170 L.h^{-1}; (E)=10%; (Q_{RG})=50%; (C_{F0})=500 mg.L^{-1} e (R)=100%.

A Figura 61 apresenta a degradação do fenol em função do tempo, para os três valores da razão R: 50, 75 e 100%. Nesta evidencia-se claramente que o aumento da concentração inicial de peróxido de hidrogênio de 50% para 100% não interfere substancialmente na velocidade de degradação do fenol, atingindo no tempo de 150 min a sua quase total degradação.

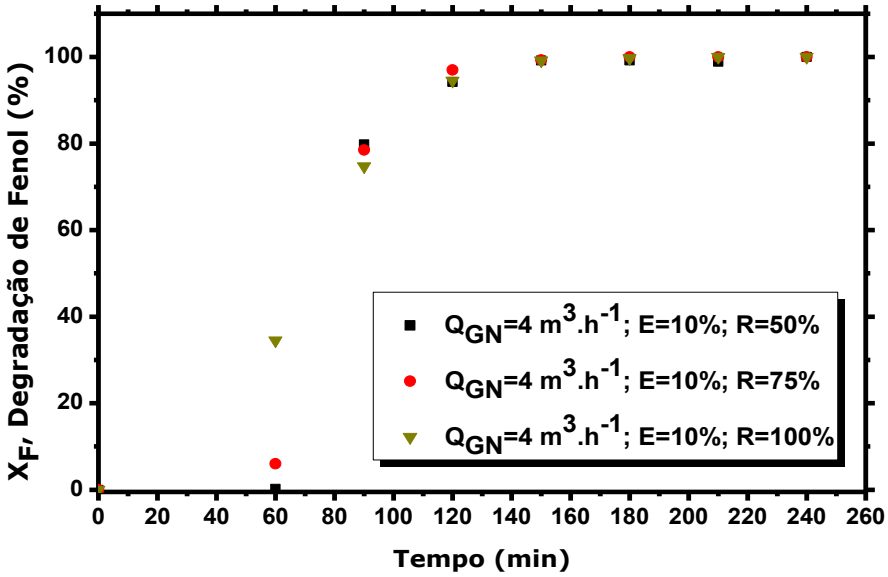


Figura 61: Evolução da degradação do fenol em função do tempo de operação. (Q_L)=170 L.h^{-1}; (Q_{RG})=50% e (C_{F0})=500 mg.L^{-1}.

As curvas da evolução da conversão do COT versus tempo estão apresentadas na Figura 62. Nesta observa-se que a razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio exerce, desta vez, uma influência significativa sobre a conversão do COT. À medida que a concentração de peróxido de hidrogênio (R) aumenta de 50 para 75%, evidencia-se uma maior mineralização do fenol em torno de 60%, podendo chegar a uma conversão maior com o tempo operacional, pois a sua curva não está estabilizada ao final do tempo analisado, o que pode significar que para este ensaio (18) ocorre a melhor condição operacional do processo de oxidação termoquímica DiCTT. Com uma razão R de 100%, uma mineralização somente de 40% é alcançada após 180 min de operação do processo.

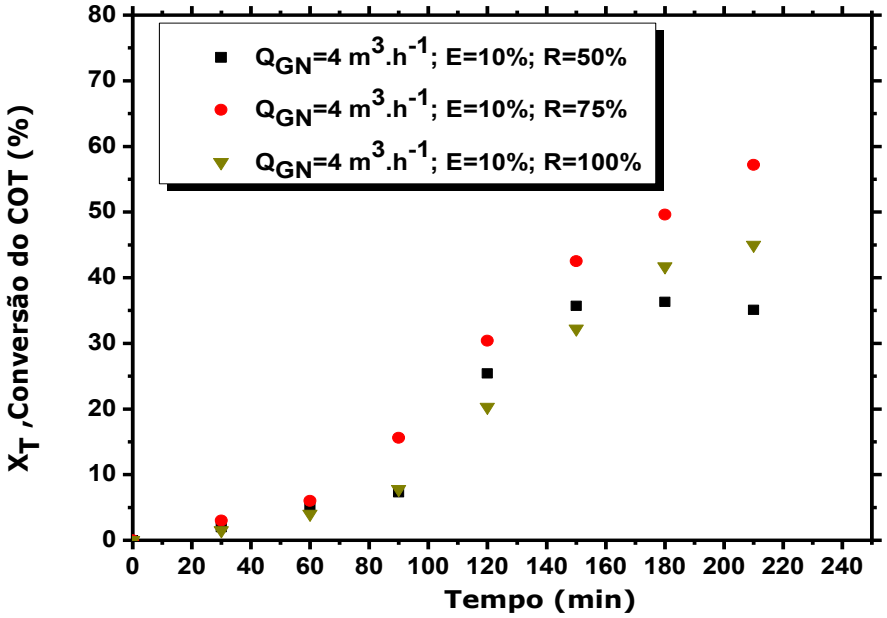


Figura 62: Evolução da conversão do COT em função do tempo de operação. (Q_L)= 170 $L.h^{-1}$; (Q_{RG})=50% e (C_{F0})=500 $mg.L^{-1}$.

Permanece demostrado então que, nas condições estudadas, a razão molar estequiométrica de Fenol/Peróxido (R) de 75% mostra-se como uma condição ótima para o tratamento do fenol neste processo reacional, pois exerce uma influência significativa na velocidade de conversão do COT, como também ocorre um menor consumo deste agente oxidante no processo reacional, visto que a sua taxa de mineralização alcança 60% e que tende a uma provável elevação da conversão do COT com o aumento do tempo operacional. O melhor índice de mineralização do fenol pelo processo DiCTT ocorre possivelmente por conta de uma maior quantidade de radicais hidroxila (•OH) liberados, permitindo assim altas taxas de conversão do COT. Com uma razão R elevada de 100%, houve possivelmente uma recombinação significativa dos radicais hidroxila após a sua formação pela decomposição do peróxido de hidrogênio (agente sequestrante). Tal recombinação é favorecida pela quantidade excessiva de •OH presente na solução reacional, com consequente redução da concentração dos radicais hidroxila e da taxa de oxidação do fenol.

4.3 TESTES EXPERIMENTAIS DA TERCEIRA ETAPA

A terceira etapa do presente estudo envolve a quantificação dos efeitos das variáveis operacionais seguintes: vazão de gás natural (Q_{GN}), Excesso de ar (E) e taxa de reciclagem dos resíduos gasosos térmicos (Q_{RG}) sobre as condições de aquecimento da fase líquida, sendo esta última constituída de água pura, operando com uma vazão de 170 $L.h^{-1}$ e sofrendo um preaquecimento prévio (aplicação do MO2). Foi utilizado um planejamento tipo fatorial (k) em dois níveis e três variáveis (2^3), a partir de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) utilizando o menor número possível de medidas e analisando todo o espaço experimental.

A seguir estão apresentados os resultados realizados em 20 ensaios experimentais, representados na Tabela A17 (Apêndice II), utilizando o software *STATISTICA* versão 8.0, a fim de se obter as condições operacionais ótimas no que se refere a uma taxa de evaporação da fase aquosa inferior a 12% e uma temperatura de efluente líquido variando entre 75 e 79^0C. Uma taxa de evaporação da água no valor de 12% é considerada a condição limite para que o processo DiCTT seja ainda do tipo oxidativo avançado. Acima de 12% de evaporação, o processo é considerado de incineração parcial. A temperatura de 70ºC é identificada como sendo a temperatura a partir da qual a oxidação do fenol se torna de fato efetiva (item 4.2.2). Acima da temperatura de 79ºC, a evaporação de água se torna excessiva e o processo DiCTT começa a perder a característica de um POA.

A Tabela 13 apresenta os níveis das variáveis codificadas e a Tabela 14 os valores experimentais codificados para os três fatores neste planejamento DCCR (Item 3.3.2).

4.3.1 Estudo da Taxa de Evaporação da Fase Líquida

- <u>Análise da variância (ANOVA)</u>

Os resultados obtidos no planejamento experimental (DCCR) foram submetidos a três análises, são estas: variância, regressão e teste F. De acordo com os dados apresentados na Tabela 35, o modelo para a taxa de evaporação da fase

líquida apresenta coeficiente de correlação (R^2) satisfatório, com 96,01% de variância e um coeficiente de ajuste de 92,41% referente às análises. Estatisticamente, o modelo quadrático esclarece de forma mais coesiva a obtenção de resposta, o que possibilita a determinação deste resultado como uma função das variáveis mais significativas. No entanto, pode-se observar na mesma Tabela 35 que os efeitos dos fatores "Q_{GN} (L-Linear), E (L-Linear), Q_{RG} (L-Linear) e Q_{RG} (Q-Quadrático)" e as interações "1L x 2L e 1L x 3L" mostram ser significativos. Entretanto, "Q_{GN} (Q-Quadrático) e E (Q-Quadrático)" e "2 (L-Linear) x 3 (L-Linear)" não demonstram ser estatisticamente significativos para 95% de confiança dos níveis estudados com (p-valor<0,05) e $F_{calculado} < F_{Tabelado}$.

Tabela 35: Análise de variância (ANOVA) para a taxa de evaporação (fase líquida).

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	$F_{95\%}$ Calc.	$F_{95\%}$ Tab.	p-valor	R^2 (%)	Adj. (%)
(1) Q_{GN} (L)	61,23	1	61,23	5740,37	2,05	0,000	-	-
Q_{GN} (Q)	0,001	1	0,001	0,076	2,05	0,794	-	-
(2) E (L)	0,856	1	0,856	80,215	2,05	0,000	-	-
E (Q)	0,001	1	0,001	0,076	2,05	0,794	-	-
(3) Q_{RG} (L)	0,766	1	0,766	71,777	2,05	0,000	-	-
Q_{RG} (Q)	0,281	1	0,281	26,326	2,05	0,004	-	-
1L x 2L	0,661	1	0,661	61,992	2,05	0,001	-	-
1L x 3L	0,451	1	0,451	42,305	2,05	0,001	-	-
2L x 3L	0,011	1	0,011	1,055	2,05	0,352	-	-
Falta de Ajuste	2,62	5	0,524	49,113	-	0,000	-	-
Erro Puro	0,053	5	0,011	-	-	-	-	-
Total SQ	66,94	1	-	-	-	-	**96,01**	**92,41**

SQ: Soma Quadrática; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média Quadrática.

A Tabela 36 apresenta os possíveis efeitos, considerando as variáveis utilizadas no processo DiCTT. Pode-se também obter as estimativas por intervalo, e os valores de $t_{calculado}$ para os testes de nulidade dos efeitos analisados (intervalo de confiança que não possui o ponto zero). De modo semelhante, o p-valor referente ao teste de nulidade para os efeitos do fator "Q_{GN} (Q-Quadrático) e E (Q-Quadrático)" e a interação entre "2 (L-Linear) x 3 (L-Linear)" não representam significância sobre os modelos de regressão, sendo maiores do que $\alpha = 0,05$.

Tabela 36: Estimativas por ponto, intervalo e teste de hipóteses para os efeitos.

Fonte de Variação	Efeitos	Erro Padrão	t (5) Calc.	p-value	Estimativas por Intervalo (95% de confiança)	
					Limite Inferior	Limite Superior
Média	9,464	0,041	229,73	0,000	9,358	9,570
(1) Q_{GN} (L)	3,913	0,052	75,765	0,000	3,780	4,045
Q_{GN} (Q)	-0,011	0,041	-0,276	0,794	-0,117	0,095
(2) E (L)	0,463	0,052	8,956	0,000	0,330	0,595
E (Q)	-0,011	0,041	-0,276	0,794	-0,117	0,095
(3) Q_{RG} (L)	-0,438	0,052	-8,472	0,000	-0,570	-0,305
Q_{RG} (Q)	-0,211	0,041	-5,131	0,004	-0,317	-0,105
1L x 2L	0,575	0,073	7,874	0,001	0,387	0,763
1L x 3L	0,475	0,073	6,504	0,001	0,287	0,663
2L x 3L	0,075	0,073	1,027	0,352	-0,113	0,263

Na Figura 63 está apresentado o Diagrama de Pareto com os efeitos que são estatisticamente importantes. Os efeitos que se encontram a direita da linha divisória (p>0,05) são considerados significativos, sendo aceitáveis para o modelo matemático. São importantes os efeitos: "Q_{GN} (Linear), E (Linear), Q_{RG} (Linear) e Q_{RG} (Quadrático)" e as interações entre "1 (Linear) x 2 (Linear) e 1 (Linear) x 3 (Linear)". Não são significativos os efeitos "E (Quadrático) e Q_{GN} (Quadrático)" e a interação "2 (Linear) x 3 (Linear).

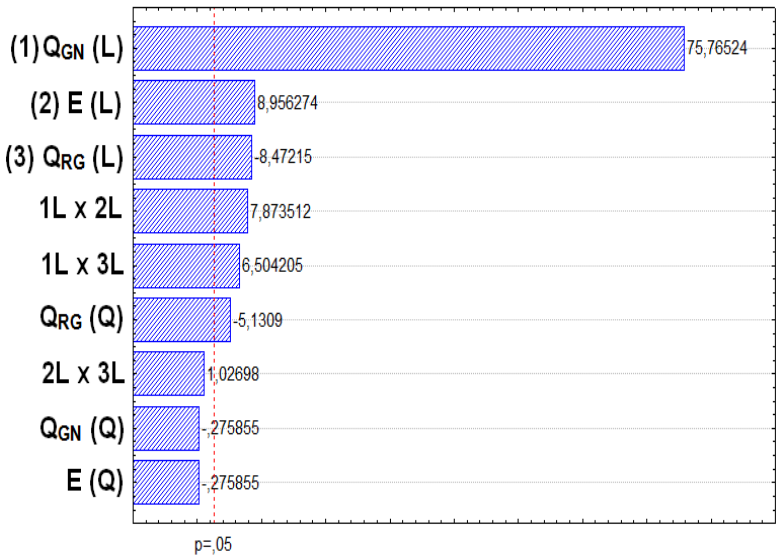


Figura 63: Gráfico de Pareto em função dos valores da estatística t.

Na Tabela 37 estão apresentados os coeficientes de regressão, de acordo com as variáveis codificadas do planejamento experimental. A regressão foi utilizada para prever o valor da variável resposta ($^{a}\gamma_{ij}$=Taxa de Evaporação) a partir do valor dos fatores (x_i=Q_{GN}, E e Q_{RG}) e estimar quanto (x_i) influencia ou transforma ($^{a}\gamma_{ij}$).

Tabela 37: Coeficientes de regressão para a resposta da taxa de evaporação da fase líquida.

Fatores	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t (5) Calc.	p-value	Limites de Confiança	
					- 95%	+ 95%
Média	5,041	1,158	4,353	0,007	2,064	8,019
(1) Q_{GN} (L)	1,374	0,562	2,443	0,058	-0,072	2,820
Q_{GN} (Q)	-0,023	0,082	-0,276	0,794	-0,235	0,189
(2) E (L)	-0,153	0,026	-5,831	0,002	-0,221	-0,086
E (Q)	0,000	0,000	-0,276	0,794	-0,001	0,000
(3) Q_{RG} (L)	-0,053	0,010	-5,134	0,004	-0,080	-0,027
Q_{RG} (Q)	0,000	0,000	-5,131	0,004	0,000	0,000
1L x 2L	0,058	0,007	7,874	0,001	0,039	0,076
1L x 3L	0,019	0,003	6,504	0,001	0,011	0,027
2L x 3L	0,000	0,000	1,027	0,352	0,000	0,001

- Análise do modelo

A fim de analisar o modelo matemático proposto, foram realizados ajustes dos pontos por métodos de regressão não linear. A Figura 64 representa o ajuste realizado entre os valores observados (experimentais) e os valores preditos (simulados) do modelo para obter a melhor resposta no que se refere a uma taxa de evaporação da fase líquida inferior a 12%. Nesta, foi observado que os pontos estão bem distribuídos ao longo da linha de tendência, numa faixa de operação que varia de aproximadamente 4,2 a 13,8%.

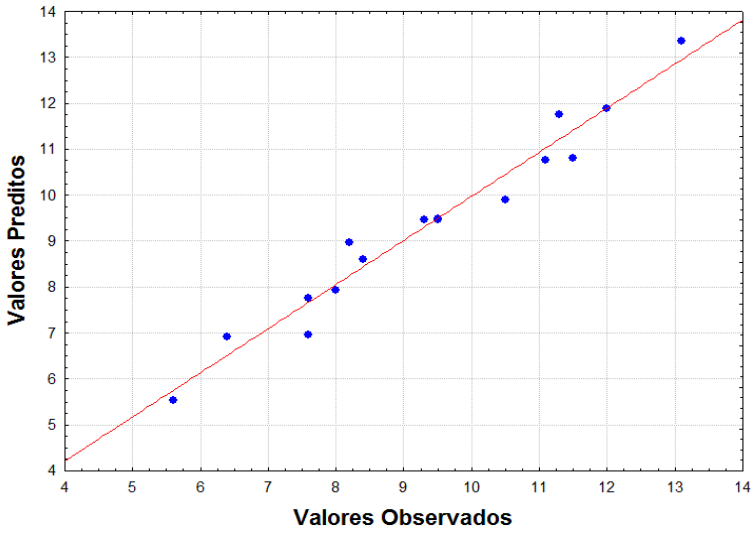


Figura 64: Valores observados *versus* valores preditos pelo modelo para a resposta da taxa de evaporação da fase líquida.

A Equação (100) representa o modelo matemático para a variável resposta (taxa de evaporação da fase líquida) em função dos coeficientes de regressão estatisticamente significativos, obtido através dos efeitos mais expressivos.

$$\gamma_1 = 5{,}041 - 0{,}153.(E) - 0{,}053.(Q_{RG}) + 0{,}058.(Q_{GN}).(E) + 0{,}019.(Q_{GN}).(Q_{RG}) \quad (100)$$

Nas Figuras 65a, 65b e 65c, aplicando-se a equação (100) do modelo é possível verificar através das superfícies de resposta e curvas de contorno, que a otimização para a degradação do fenol com taxa de evaporação inferior a 11%, é alcançada utilizando uma vazão de gás natural de 4 $m^3.h^{-1}$, excesso de ar de 10% e taxa de reciclagem dos gases de combustão de 100%.

As Figuras 65a, 65b e 65c representam as superfícies de resposta e curvas de contorno utilizando diferentes vazões de gás natural, entre 2 e 4 $m^3.h^{-1}$. Nestas, foram avaliadas as taxas de evaporação de água, variando o excesso de ar (E) entre 10 e 50% e a taxa de reciclagem dos resíduos térmicos gasosos (Q_{RG}) entre 0 e 100%.

Considerando a superfície de resposta e curva de contorno da Figura 65a, verifica-se que para a vazão de gás natural de 2 $m^3.h^{-1}$, as taxas de evaporação permanecem, em todos os casos, relativamente baixas. Quando E é superior a 35%

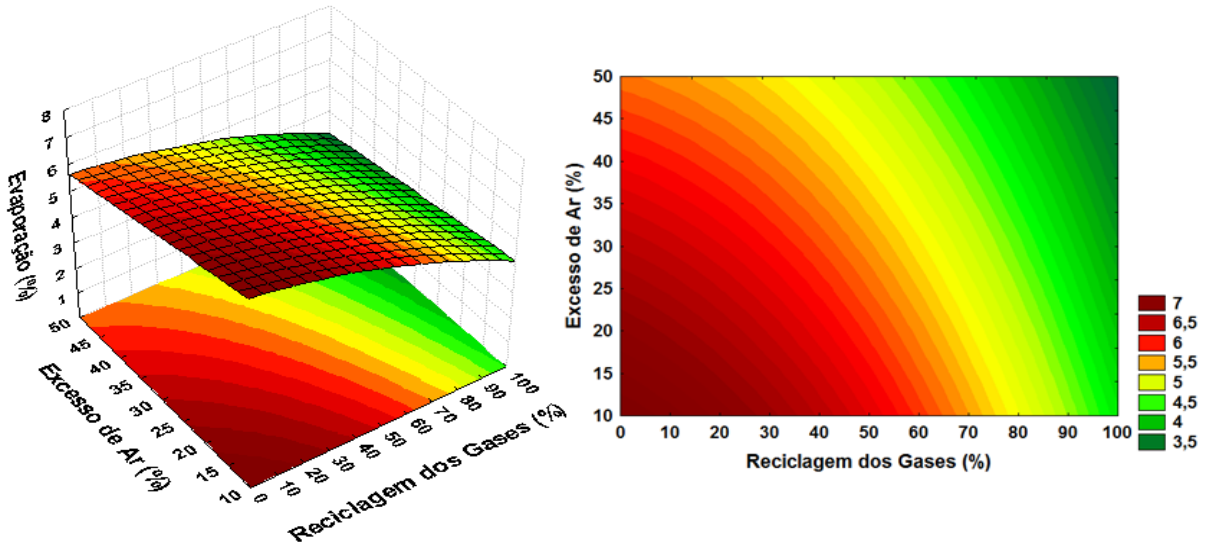
e Q_{RG}=100%, uma menor taxa de evaporação do efluente líquido é obtida, inferior a 3,5%. No entanto, quando E é inferior a 25% e Q_{RG}=0%, são registradas as maiores taxas de evaporação, superiores à 7%.

Na Figura 65b, para uma vazão de gás natural de 3 $m^3.h^{-1}$, são observadas as maiores taxas de evaporação, superiores a 9,8%, em uma faixa de combinações de E superior a 40% e Q_{RG} entre 0% e 75%. Entretanto, pode-se verificar a existência de menores taxas de evaporação, inferiores a 8,2%, quando Q_{RG} é máximo (100%) e E é inferior a 20%.

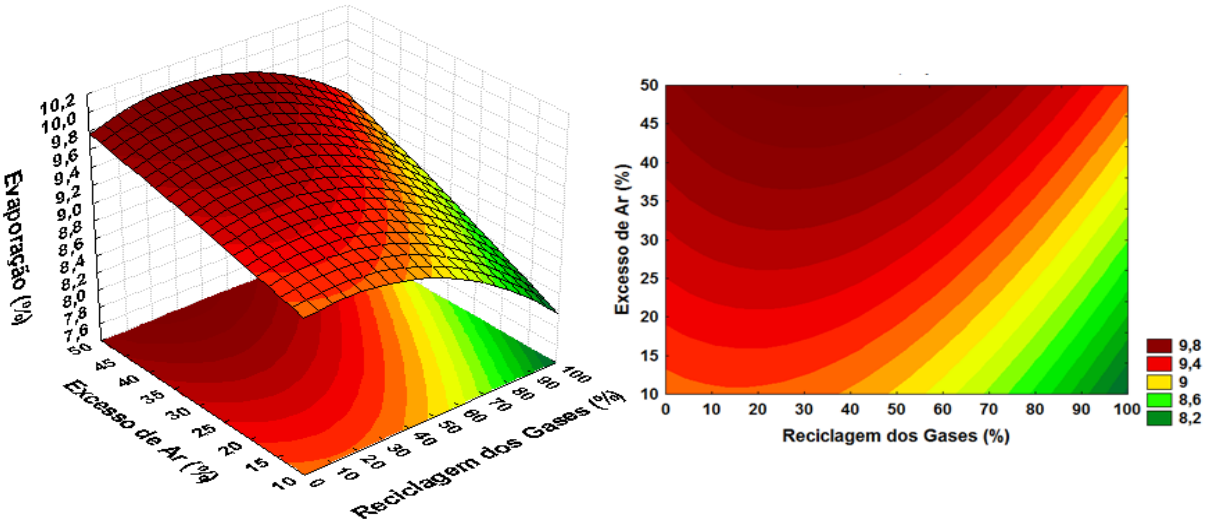
Na Figura 65c, para a vazão de gás natural de 4 $m^3.h^{-1}$, um excesso de ar de 50% e uma taxa de reciclagem dos resíduos térmicos gasosos superior a 15%, são registradas as maiores taxas de evaporação, superiores a 15%. Taxas de evaporação inferiores a 11% são obtidas com E inferior a 20%, independente do valor de Q_{RG}.

A análise global das Figuras 65a, 65b e 65c permite evidenciar que com uso da vazão de gás natural de 4 $m^3.h^{-1}$ obteve-se uma baixa taxa de evaporação para um excesso de ar E de 10% e uma taxa de reciclagem dos resíduos térmicos gasosos Q_{RG} de 100%, visto que nesses parâmetros analisados, tem-se praticamente uma completa degradação de fenol e uma maior mineralização de COT (TEODOSIO, 2010). Todavia, para as vazões de gás natural de 3 e 4 $m^3.h^{-1}$, observa-se uma elevação da taxa de evaporação do líquido com aumento do excesso de ar de 10 a 50%, independente da taxa de reciclagem dos resíduos térmicos gasosos (Q_{RG}).

a) 2 $m^3.h^{-1}$



b) 3 $m^3.h^{-1}$



c) 4 $m^3.h^{-1}$

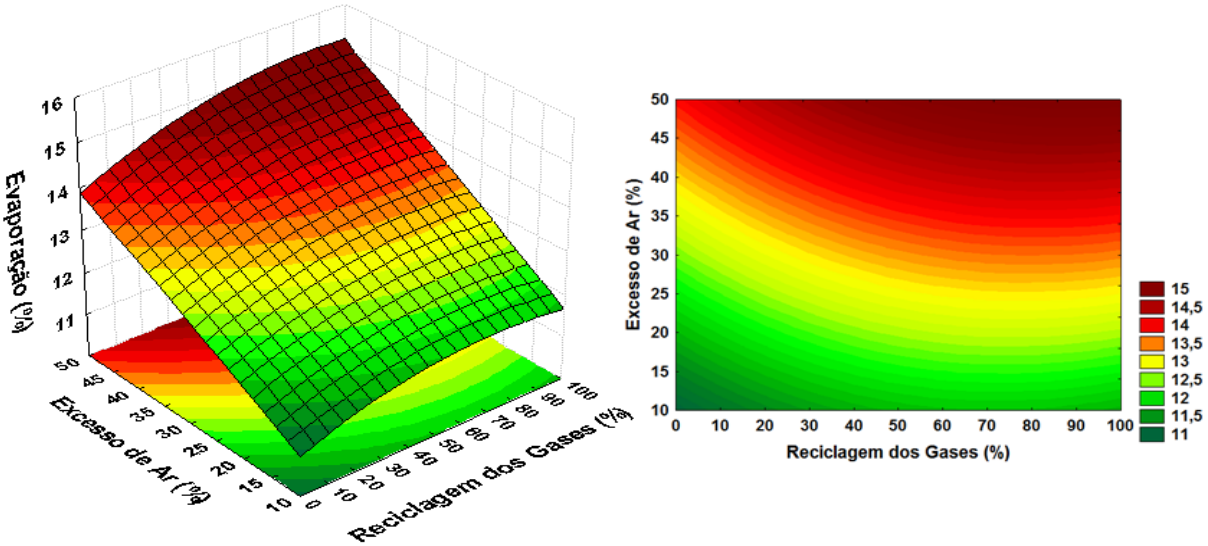


Figura 65: Superfícies de reposta e curvas de contorno para a taxa de evaporação. (Q_{GN})=2, 3 e 4 $m^3.h^{-1}$ e (Q_L)=170L.h^{-1}.

Os últimos resultados referentes à elevação da taxa de evaporação com aumento do excesso de ar de 10 a 50% para qualquer Q_{RG} nas vazões de gás natural variando entre 3 e 4 $m^3.h^{-1}$ podem ser explicados da seguinte forma: quando se utiliza um maior excesso de ar, o interior do reator apresenta-se constituído em grande parte de gases que não interagem na combustão, o que possibilita o aumento da vazão mássica de gás seco dentro do reator com elevação da taxa de evaporação, mesmo que a umidade contida no ar seja menor em comparação a uma combustão de gás natural com baixo excesso de ar (10%).

4.3.2 Estudo da Temperatura na Fase Líquida

- Análise da variância (ANOVA)

Nestes ensaios, os resultados obtidos no planejamento experimental (DCCR) também foram submetidos a três análises: variância, regressão e teste F. A partir dos dados mostrados na Tabela 38, o modelo para a temperatura da fase líquida apresenta coeficiente de correlação (R^2) aceitável, com 97,90% de variância, e um coeficiente de ajuste de 96,01% para os experimentos. A análise estatística permite expressar mais uma vez a resposta como um modelo quadrático, podendo escrevê-la como uma função das variáveis mais significativas. No entanto, observa-se na Tabela 38 que o efeito entre o fator “E (Quadrático)”, não demonstram ser estatisticamente significativos para uma confiança de 95% (p-valor<0,05) e $F_{Calculado}<F_{Tabelado}$.

A Tabela 39 apresenta os possíveis efeitos, de acordo com as respectivas variáveis utilizadas. Nesta, também foram obtidas as estimativas por intervalo, e os valores de $t_{calculado}$ para os testes de nulidade dos efeitos analisados. De modo análogo, o p-valor referente ao teste de nulidade para o efeito do fator “E (Quadrático)” não representa significância sobre os modelos de regressão, sendo maiores do que $\alpha = 0,05$.

Tabela 38: Análise de variância (ANOVA) para a temperatura (fase líquida).

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	$F_{95\%}$ Calc.	$F_{95\%}$ Tab.	p-value	R^2 (%)	Adj. (%)
(1) Q_{GN} (L)	18,06	1	18,06	6773,44	2,05	0,000	-	-
Q_{GN} (Q)	0,078	1	0,078	29,233	2,05	0,003	-	-
(2) E (L)	3,422	1	3,422	1283,44	2,05	0,000	-	-
E (Q)	0,001	1	0,001	0,304	2,05	0,605	-	-
(3) Q_{RG} (L)	0,562	1	0,562	210,94	2,05	0,000	-	-
Q_{RG} (Q)	0,168	1	0,168	63,12	2,05	0,001	-	-
1L x 2L	0,405	1	0,405	151,88	2,05	0,000	-	-
1L x 3L	0,500	1	0,500	187,50	2,05	0,000	-	-
2L x 3L	1,280	1	1,280	480,00	2,05	0,000	-	-
Falta de Ajuste	0,514	5	0,103	38,53	-	0,001	-	-
Erro Puro	0,013	5	0,003	-	-	-	-	-
Total (SQ)	25,07	19	-	-	-	-	**97,90**	**96,01**

SQ: Soma Quadrática; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média Quadrática;

Tabela 39: Estimativas por ponto, intervalo e teste de hipóteses para os efeitos.

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	t (5) Calc.	p-value	Estimativas por intervalo (95% de confiança)	
					L. Inferior	L. Superior
Média	74,264	0,021	3605,530	0,000	74,211	74,317
(1) Q_{GN} (L)	2,125	0,026	82,301	0,000	2,059	2,191
Q_{GN} (Q)	-0,111	0,021	-5,407	0,003	-0,164	-0,058
(2) E (L)	-0,925	0,026	-35,825	0,000	-0,991	-0,859
E (Q)	-0,011	0,021	-0,552	0,605	-0,064	0,042
(3) Q_{RG} (L)	0,375	0,026	14,524	0,000	0,309	0,441
Q_{RG} (Q)	0,164	0,021	7,945	0,001	0,111	0,217
1L x 2L	0,450	0,037	12,324	0,000	0,356	0,544
1L x 3L	0,500	0,037	13,693	0,000	0,406	0,594
2L x 3L	-0,800	0,037	-21,909	0,000	-0,894	-0,706

Na Figura 66 foi apresentado sucintamente o Diagrama de Pareto com os efeitos que são estatisticamente importantes referentes à temperatura da fase líquida. Os efeitos cujos retângulos encontram-se a direita da linha divisória (p>0,05) são considerados importantes, e não deverão ser excluídos do modelo matemático. São importantes os efeitos: "Q_{GN} (Linear), E (Linear), Q_{RG} (Linear), Q_{RG} (Quadrático)

e Q_{GN} (Quadrático)" e as interações entre "1 (Linear) x 2 (Linear), 1 (Linear) x 3 (Linear) e 2 (Linear) x 3 (Linear)". Não é significativo o efeito "E (Quadrático), pois não atinge a linha divisória (p>0,05).

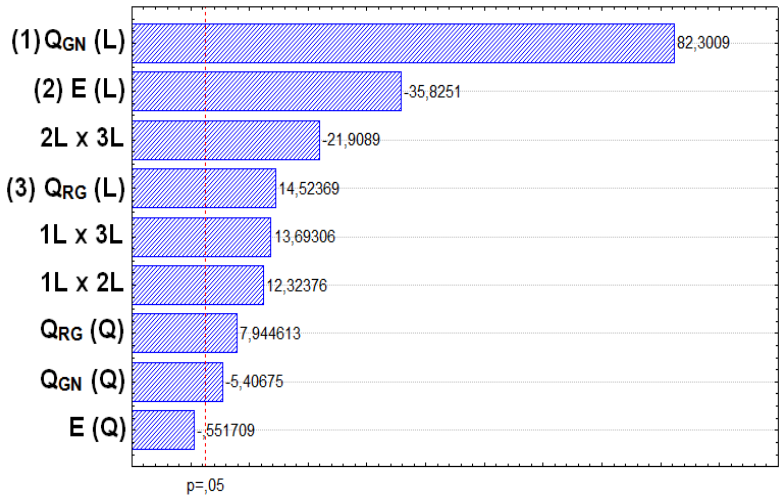


Figura 66: Gráfico de Pareto em função dos valores da estatística t.

Na Tabela 40 estão representados os coeficientes de regressão, de acordo com as variáveis codificadas do planejamento experimental (DCCR). A regressão também foi utilizada, a fim de prever mais uma vez o valor da variável resposta ($^{b}\gamma_{ij}$=Temperatura da água) a partir do valor dos fatores (x_i=Q_{GN}, E e Q_{RG}) e estimar quanto (x_i) influencia ou transforma ($^{b}\gamma_{ij}$).

Tabela 40: Coeficientes de regressão para a resposta da temperatura da fase líquida.

Fatores	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t (5) (Calc.)	p-valor	Limites de confiança	
					-95%	+95%
Média	71,823	0,579	124,02	0,000	70,334	73,311
(1) Q_{GN} (L)	1,111	0,281	3,952	0,011	0,388	1,834
Q_{GN} (Q)	-0,223	0,041	-5,407	0,003	-0,329	-0,117
(2) E (L)	-0,098	0,013	-7,435	0,001	-0,132	-0,064
E (Q)	0,000	0,000	-0,552	0,605	0,000	0,000
(3) Q_{RG} (L)	-0,018	0,005	-3,387	0,020	-0,031	-0,004
Q_{RG} (Q)	0,000	0,000	7,945	0,001	0,000	0,000
1L x 2L	0,045	0,004	12,324	0,000	0,036	0,054
1L x 3L	0,020	0,001	13,693	0,000	0,016	0,024
2L x 3L	-0,002	0,000	-21,91	0,000	-0,002	-0,001

- Análise do modelo

A fim de analisar o modelo matemático proposto, foram realizados mais uma vez ajustes dos pontos por métodos de regressão não linear. A Figura 67 representa o ajuste realizado entre os valores observados (experimentais) e os valores preditos (simulados) do modelo para obter a melhor resposta no que se refere à temperatura da fase líquida variando entre 70 à 79^{0}C. Nesta, evidencia-se que os pontos estão bem distribuídos ao longo da linha de tendência, numa faixa de operação que varia de aproximadamente 71,5 à 77,5 ^{0}C.

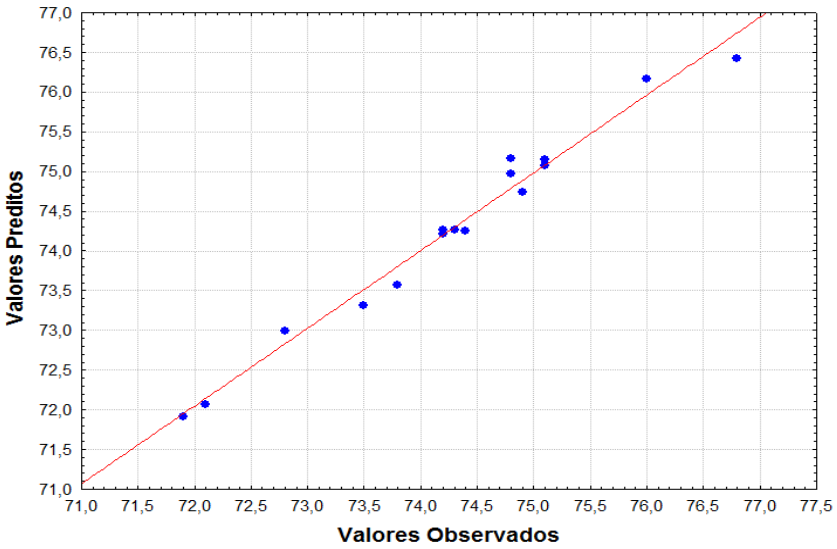


Figura 67: Valores observados versus valores preditos pelo modelo para a resposta da temperatura da fase líquida.

A Equação (101) representa o modelo matemático para a variável resposta (temperatura da fase líquida) em função dos coeficientes de regressão estatisticamente significativos, obtido através dos efeitos mais expressivos.

$$\gamma_2 = 71{,}823 + 1{,}111.(Q_{GN}) - 0{,}223.(Q_{GN})^2 - 0{,}098.(E) - 0{,}018.(Q_{RG}) + 0{,}045.(Q_{GN}).(E) + 0{,}020.(Q_{GN}).(Q_{RG}) - 0{,}002.(E).(Q_{RG}) \quad (101)$$

Nas Figuras 68a, 68b e 68c aplicando-se a Equação (101) do modelo é possível verificar através das superfícies de resposta e curvas de contorno, que a otimização para a degradação do fenol com uma temperatura da fase líquida

variando entre 70 à 79^{0}C, foi alcançada utilizando uma vazão de gás natural de 4 $m^3.h^{-1}$, excesso de ar de 10% e taxa de reciclagem dos gases de 100%.

As Figuras 68a, 68b e 68c representam as superfícies de resposta e curvas de contorno a fim de identificar a condição otimizada para a evolução da temperatura da fase líquida, considerando um excesso de ar (E) e uma taxa de reciclagem dos resíduos térmicos gasosos (Q_{RG}) variando entre 10 e 50%, e, 0 e 100%, respectivamente, utilizando-se diferentes vazões de gás natural entre 2, 3 e 4 $m^3.h^{-1}$.

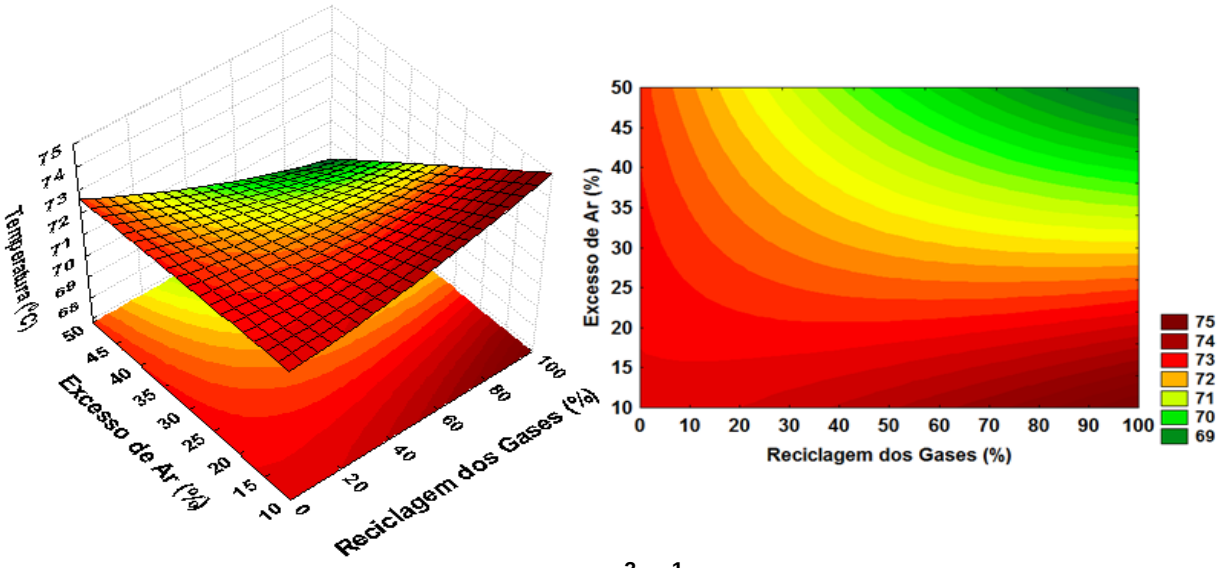
Na superfície de resposta e curva de contorno da Figura 68a, considerando uma vazão de gás natural de 2 $m^3.h^{-1}$, verifica-se os menores valores da temperatura da fase líquida, inferiores a 69°C, para E e Q_{RG} superiores a 45% e a 75%, respectivamente. Entretanto, para a obtenção das maiores temperaturas, superiores a 75^{0}C, identifica-se valores de E e Q_{RG} inferiores a 20% e superiores a 80%, respectivamente.

Na Figura 68b, para a superfície de resposta e curva de contorno, considerando uma vazão de gás natural de 3 $m^3.h^{-1}$, observa-se os maiores valores de temperatura, superiores a 77^{0}C, para E inferior a 15% e Q_{RG} superior a 80%. No entanto, verifica-se a existência de uma faixa de evolução da temperatura menor, inferior a 73^{0}C, para valores de E e Q_{RG} superiores a 45% e 65%, respectivamente.

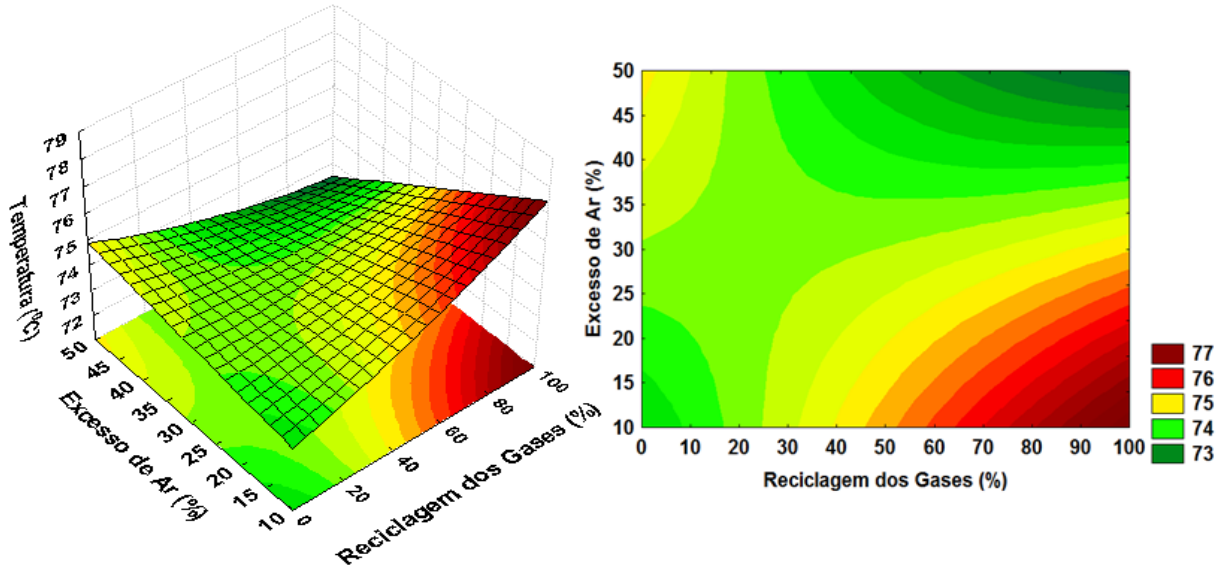
Na superfície de resposta e curva de contorno da Figura 68c, considerando uma vazão de gás natural de 4 $m^3.h^{-1}$, evidencia-se os maiores valores da temperatura do líquido, superiores a 79^{0}C, para E inferior a 20% e Q_{RG} superior a 90%. Porém, para obtenção das menores temperaturas da fase líquida, inferiores a 74^{0}C, considera-se valores de E e Q_{RG} inferiores a 20% e 15%, respectivamente.

Uma análise global das superfícies de resposta e as curvas de contorno das Figuras 68a, 68b e 68c, considerando as 3 vazões de gás natural (2, 3 e 4 $m^3.h^{-1}$) utilizadas, identifica-se a faixa de evolução da temperatura do líquido de 75-79^{0}C, condição ótima para tratamento do efluente fenólico por termoxidação, nos valores de excesso de ar (E) de 10% e da taxa de reciclagem dos resíduos térmicos gasosos (Q_{RG}) de 100%, independente da vazão de gás natural usada.

a) 2 $m^3.h^{-1}$



b) 3 $m^3.h^{-1}$



c) 4 $m^3.h^{-1}$

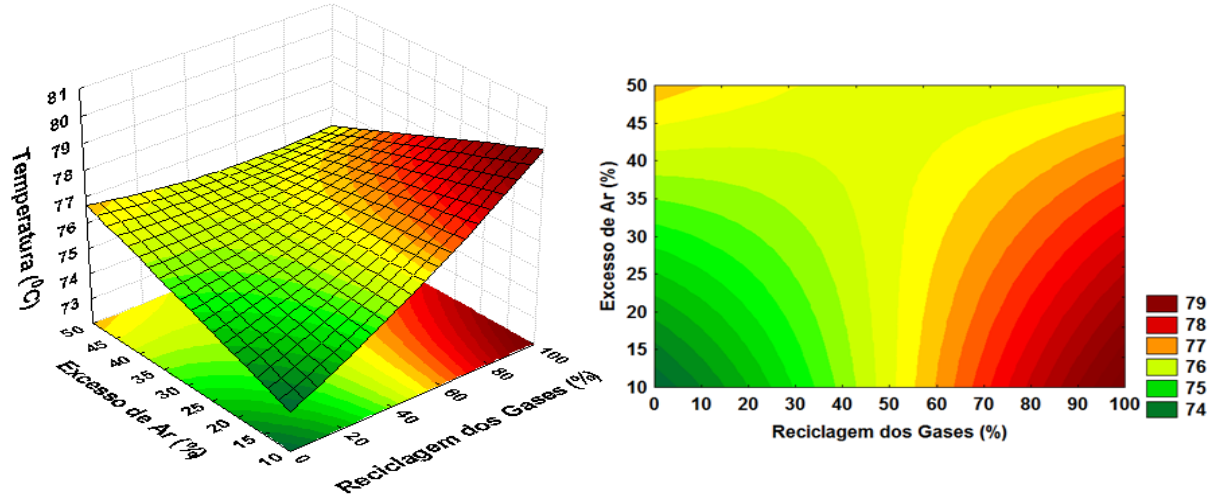


Figura 68: Superfícies de reposta e curvas de contorno para a variação da temperatura da fase líquida. (Q_{GN})=2, 3 e 4 $m^3.h^{-1}$ e (Q_L)=170 $L.h^{-1}$.

Esta metodologia utilizada para determinação das superfícies de resposta e curvas de contorno fornece uma informação bem adequada pelo número de ensaios realizados. Evidentemente, as condições de vazão de gás natural, excesso de ar e taxa de reciclagem dos resíduos térmicos gasosos foram definidas para o processo, no entanto, este resultado de faixa ótima das variáveis é muito mais importante do que apenas um valor exato, tendo em vista que este fornece informação sobre a robustez do processo. Ou seja, define qual é a variação de taxa de evaporação, inferior a 12%, que pode ser admitida ao redor de uma temperatura do líquido evoluindo entre 75-79^{0}C (valor ótimo) que mantém o processo de oxidação termoquímica do fenol nas condições ótimas. Visando obter as maiores taxas de degradação do fenol e conversão do COT, levando-se em consideração a taxa de evaporação (inferior à 12%) e a temperatura do efluente líquido (variando entre 75-79^{0}C), as condições identificadas operacionais como sendo ótimas são as seguintes: Q_{GN} de 4 $m^3.h^{-1}$, E de 10% e Q_{RG} de 100%.

4.4 TESTES EXPERIMENTAIS DA QUARTA ETAPA

A quarta etapa deste trabalho envolve a quantificação dos efeitos das variáveis operacionais seguintes: concentração inicial de fenol (C_{F0}) e razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio (R), sobre as respostas de degradação do fenol e conversão do COT, em condições ótimas de evaporação e da temperatura da fase líquida, previamente elaborados na terceira etapa (Q_{GN}= 4 $m^3.h^{-1}$, E=10% e Q_{RG}=100%), adotando o modo operatório 2 (MO2) e uma vazão do efluente fenólico (Q_L) de 170 $L.h^{-1}$.

Foi utilizado um planejamento tipo fatorial completo (k) em três níveis e duas variáveis (3^2). A Tabela 15 apresenta os níveis das variáveis codificadas e a Tabela 16 os valores experimentais codificados para os dois fatores usados no planejamento (Item 3.3.2).

A seguir estão apresentados os resultados realizados em 20 ensaios experimentais, apresentados na Tabela A18 (Apêndice II), utilizando o software "*STATISTICA* versão 8.0", a fim de se obter as condições operacionais ótimas no que se refere à degradação do fenol e a conversão do COT, em relação às variáveis estudadas (C_{F0} e R).

4.4.1 Efeito da Razão Molar Estequiométrica Fenol/Peróxido de Hidrogênio e da Concentração Inicial de Fenol sobre a Degradação do Fenol

- Análise Estatística (ANOVA)

Nestes ensaios, os resultados obtidos no planejamento experimental fatorial completo do tipo (3^2) foram submetidos a uma análise da variância, regressão e teste F. A partir dos dados mostrados na Tabela 41, o modelo para a degradação do fenol apresenta coeficiente de correlação (R^2) aceitável, com 99,81% de variância e um coeficiente de ajuste de 99,67% para os experimentos. A análise estatística permite expressar a resposta como um modelo quadrático, podendo escrevê-la como uma função em que todas as variáveis são significativas, são estas: os fatores "C_{F0}(Linear), C_{F0}(Quadrático), R(Linear) e R(Quadrático)" e as interações "1(L)x2(L), 1(L)x2(Q), 1(Q)x2(L) e 1(Q)x2(Q)" se mostram ser estatisticamente significativos para uma confiança de 95% (p-valor<0,05) e $F_{Calculado}>F_{Tabelado}$.

Tabela 41: Análise de variância (ANOVA) para a degradação do fenol na fase líquida.

Fonte de Variação	(SQ)	(GL)	(MQ)	$F_{95\%}$ Calc.	$F_{95\%}$ Tab.	p-valor	R^2 (%)	Adj. (%)
(1)C_{F0} (L)	85,173	1	85,173	442,29	2,05	0,000	-	-
C_{F0} (Q)	81,505	1	81,505	423,24	2,05	0,000	-	-
(2)R (L)	589,121	1	589,121	3059,21	2,05	0,000	-	-
R (Q)	133,580	1	133,579	693,66	2,05	0,000	-	-
1L x 2L	78,814	1	78,814	409,27	2,05	0,000	-	-
1L x 2Q	12,255	1	12,255	63,64	2,05	0,000	-	-
1Q x 2L	85,920	1	85,920	446,17	2,05	0,000	-	-
1Q x 2Q	27,679	1	27,679	143,73	2,05	0,000	-	-
Erro Puro	2,118	11	0,193	-	-	-	-	-
Total (SQ)	1099,12	19	-	-	-	-	**99,81**	**99,67**

SQ: Soma Quadrática; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média Quadrática.

A Tabela 42 apresenta todos os possíveis efeitos, de acordo com as respectivas variáveis utilizadas. Nesta, também foram obtidas as estimativas por intervalo, e os valores de $t_{calculado}$ para os testes de hipótese dos efeitos analisados. De modo análogo, o p-valor referente ao teste de nulidade para todos os efeitos do fator "C_{F0}(Linear), C_{F0}(Quadrático), R(Linear) e R(Quadrático)" e as interações "1(L)x2(L), 1(L)x2(Q), 1(Q)x2(L) e 1(Q)x2(Q)", representam significância sobre os modelos de regressão, sendo menores do que α = 0,05.

Tabela 42: Estimativas por ponto, intervalo e teste de hipóteses para os efeitos

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	t (11) (Calc.)	p-valor	Estimativas por intervalo (95% de confiança)	
					L. Inferior	L. Superior
Média	94,143	0,10052	936,56	0,000	93,9215	94,3640
(1)C_{F0} (L)	-5,328	0,25336	-21,03	0,000	-5,8860	-4,7707
C_{F0} (Q)	4,2558	0,20687	20,573	0,000	3,8005	4,7111
(2)R (L)	14,013	0,25336	55,310	0,000	13,4557	14,5710
R (Q)	5,4483	0,20687	26,337	0,000	4,9930	5,9036
1L x 2L	6,2775	0,31030	20,230	0,000	5,5945	6,9605
1L x 2Q	2,1438	0,26873	7,9774	0,000	1,5523	2,7352
1Q x 2L	-5,6763	0,26873	-21,12	0,000	-6,2677	-5,0848
1Q x 2Q	-2,4606	0,20524	-11,99	0,000	-2,9124	-2,0089

Na Figura 69 está representado o Diagrama de Pareto com todos os efeitos que são estatisticamente mais importantes neste planejamento fatorial completo (3^2). São estes: os fatores "R(Linear), R(Quadrático), C_{F0}(Linear) e C_{F0}(Quadrático)" e as interações "1(Q)x2(L), 1(L)x2(L), 1(Q)x2(Q) e 1(L)x2(Q)". Nesta, é observado que todos os efeitos na forma de retângulos estavam posicionados a direita da linha divisória (p>0,05), sendo todos considerados então importantes.

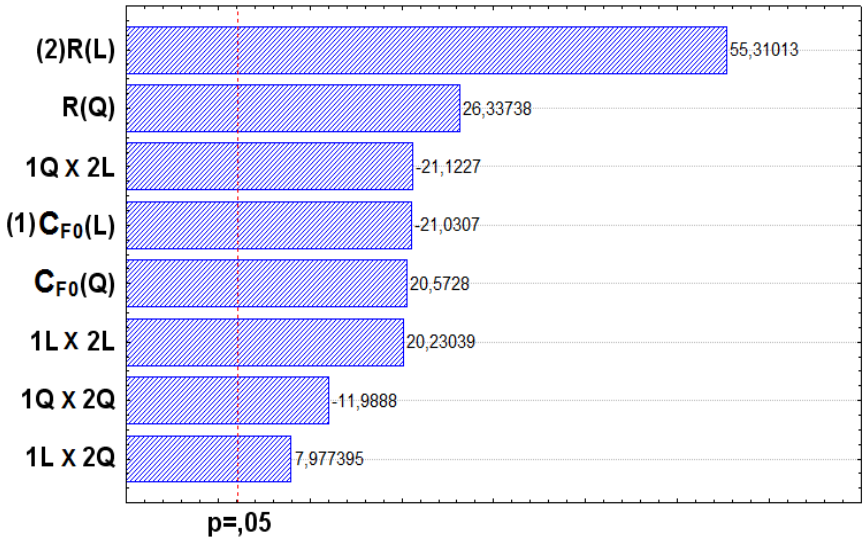


Figura 69: Gráfico de Pareto em função dos valores da estatística t.

Na Tabela 43 estão representados os coeficientes de regressão, de acordo com as variáveis codificadas do planejamento experimental fatorial completo (3^2). A regressão é utilizada, a fim de prever mais uma vez o valor da variável resposta ($^a\alpha_{ij}$=Degradação do fenol) a partir do valor dos fatores (x_i= C_{F0} e R) e estimar quanto (x_i) influencia ou modifica ($^a\alpha_{ij}$).

Tabela 43: Coeficientes de regressão para a resposta da degradação do fenol.

Fatores	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t (2) (Calc.)	p-valor	Limites de confiança	
					-95%	+95%
Média	-12,5650	5,5552	-2,262	0,0450	-24,7918	-0,3382
(1)C_{F0} (L)	0,2239	0,0123	18,189	0,0000	0,1968	0,2510
C_{F0} (Q)	-0,0001	0,0000	-21,06	0,0000	-0,0001	-0,0001
(2)R (L)	3,5964	0,2462	14,607	0,0000	3,0545	4,1383
R (Q)	-0,0281	0,0024	-11,56	0,0000	-0,0335	-0,0228
1L x 2L	-0,0072	0,0005	-13,31	0,0000	-0,0084	-0,0060
1L x 2Q	0,0001	0,0000	10,54	0,0000	0,0000	0,0001
1Q x 2L	0,0000	0,0000	15,24	0,0000	0,0000	0,0000
1Q x 2Q	-0,0000	0,0000	-11,99	0,0000	-0,0000	-0,0000

- Análise do modelo

A partir do ajuste dos pontos por métodos de regressão não linear foi verificado o modelo matemático proposto. A Figura 70 representa o ajuste realizado entre os valores observados e os preditos do modelo para obter a melhor resposta no que se refere à degradação do fenol com uma concentração inicial variando entre 500 à 1500 $mg.L^{-1}$. Nesta, observa-se que os pontos estão bem distribuídos ao longo da linha de tendência, numa faixa de operação que varia de aproximadamente 70 à 100% e que grande parte das degradações do fenol que ocorrem são superiores a 85%, evidenciando que o processo DiCTT é eficiente na degradação do fenol.

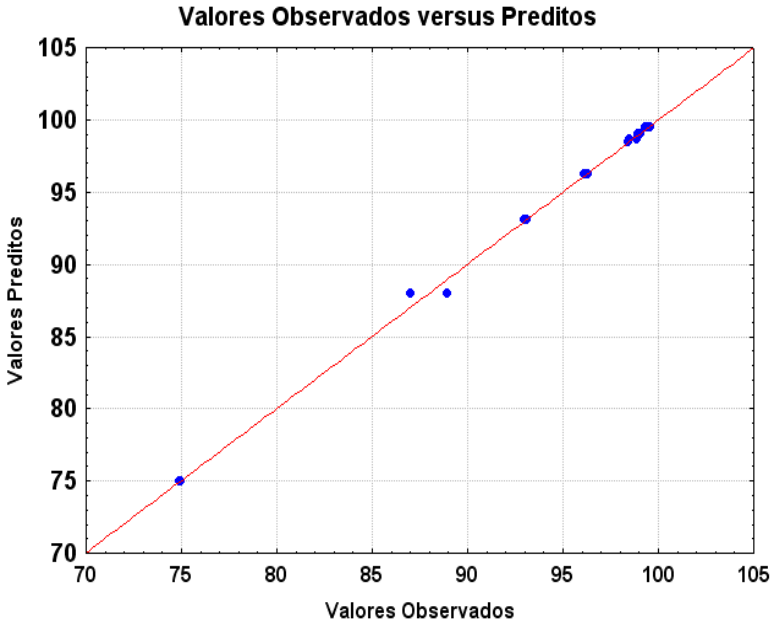


Figura 70: Valores observados versus valores preditos pelo modelo para a resposta da degradação do fenol.

A Equação (102) representa o modelo matemático para a variável resposta (degradação do fenol) em função dos coeficientes de regressão estatisticamente significativos, obtidos através dos efeitos mais expressivos.

$$\alpha_1 = -12{,}5650 + 0{,}2239.(C_{F_0}) - 0{,}0001.(C_{F_0})^2 + 3{,}5964.(R) - 0{,}0281.(R)^2 - 0{,}0072.(C_{F_0}).(R) + 0{,}0001.(C_{F_0}).(R)^2 \quad (102)$$

Na Figura 71 aplicando-se a Equação (102) do modelo é possível verificar através da superfície de resposta e curva de contorno, a otimização para uma degradação do fenol de quase 100% independente da concentração inicial de fenol variando entre 500 à 1500 $mg.L^{-1}$. Esta degradação é alcançada utilizando uma razão molar estequiométrica fenol/peróxido (R) superior a 50%, com uma vazão de gás natural de 4 $m^3.h^{-1}$, excesso de ar de 10% e taxa de reciclagem dos gases de combustão de 100%.

A Figura 71 representa a superfície de resposta e curva de contorno a fim de considerar o efeito da razão molar estequiométrica fenol/peróxido (R) e da concentração inicial de fenol (C_{F0}) sobre a etapa de degradação do fenol. Nesta, observa-se, em 150 min de processo, para um R superior a 50% e independentemente da concentração inicial de fenol variando de 500 à 1500 $mg.L^{-1}$, o maior valor de degradação do fenol, 100%. Todavia, para R inferior a 30%, é verificada a obtenção de menores degradações do fenol, inferiores a 80%, para baixa concentração do fenol de 400 $mg.L^{-1}$ e para R=20% com uma alta concentração do fenol de 1600 $mg.L^{-1}$, se identifica degradações do fenol inferiores a 65%. Para concentrações de fenol variando entre 600 e 1200 $mg.L^{-1}$, independentemente do valor da razão molar estequiométrica fenol/peróxido empregado (R entre 20 e 80%), se quantifica degradações do fenol praticamente de 100%.

A presença de radicais livres, principalmente •OH, na oxidação termoquímica do fenol tem como papel ser um acelerador da reação. A maior disponibilidade de peróxido de hidrogênio no meio reacional induz a obtenção de radicais livres, fazendo com que a reação se proceda de maneira mais rápida e se atinja altas degradações do fenol durante o processo de oxidação termoquímica do contaminante aromático pelo método DiCTT.

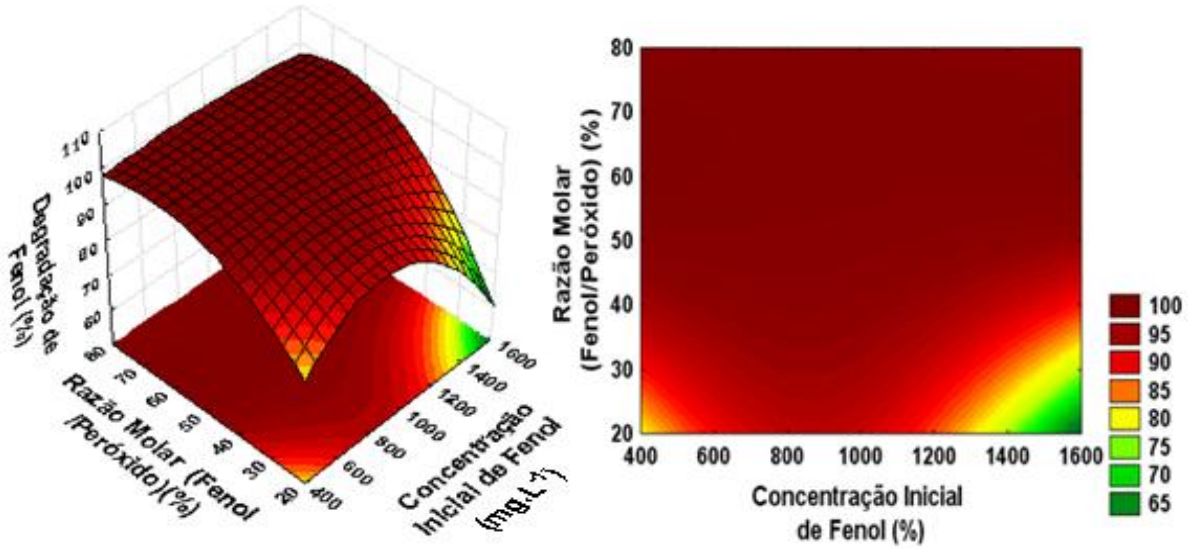


Figura 71: Superfície de reposta e **c**urva de contorno para a variação da degradação de fenol. (Q_{GN})= 4 $m^3.h^{-1}$, (E)= 10%, (Q_{RG})= 100% e (Q_L)= 170 $L.h^{-1}$.

4.4.2 Estudo do Efeito da Razão Molar Estequiométrica Fenol/Peróxido de Hidrogênio e da Concentração Inicial de Fenol sobre a Conversão do COT

- Análise Estatística (ANOVA)

Nestes ensaios, os resultados obtidos no planejamento experimental (3^2) foram submetidos a uma análise da variância, regressão e teste F. A partir dos dados mostrados na Tabela 44, o modelo para a conversão do COT apresenta coeficiente de correlação (R^2) aceitável, com 99,97% de variância e um coeficiente de ajuste de 99,95% para os experimentos. A análise estatística permite expressar a resposta como um modelo quadrático, podendo escrevê-la como uma função em que a maior parte das variáveis é significativa. Os efeitos entre os fatores "C_{F0}(Linear), C_{F0}(Quadrático), R(Linear) e R(Quadrático)" e as interações "1(L)x2(L), 1(L)x2(Q) e 1(Q)x2(L)", mostram ser estatisticamente significativos para uma confiança de 95% (p-valor<0,05). No entanto, é observado na Tabela 44 que o efeito entre o fator "1(Q)x2(Q)", não demonstra ser estatisticamente significativo para uma confiança de 95% (p-valor<0,05) e $F_{Calculado}<F_{Tabelado}$.

Tabela 44: Análise de variância (ANOVA) para a conversão do COT na fase líquida.

Fonte de Variação	(SQ)	(GL)	(MQ)	$F_{95\%}$ Calc.	$F_{95\%}$ Tab.	p-valor	R^2 (%)	Adj. (%)
(1)C_{F0} (L)	583,529	1	583,529	12466,14	2,05	0,000	-	-
C_{F0} (Q)	40,275	1	40,275	860,42	2,05	0,000	-	-
(2)R (L)	1035,649	1	1035,65	22124,96	2,05	0,000	-	-
R (Q)	2,442	1	2,442	52,17	2,05	0,000	-	-
1L x 2L	219,242	1	219,242	4683,74	2,05	0,000	-	-
1L x 2Q	3,481	1	3,481	74,36	2,05	0,000	-	-
1Q x 2L	14,415	1	14,415	307,95	2,05	0,000	-	-
1Q x 2Q	0,032	1	0,032	0,69	2,05	0,425	-	-
Erro Puro	0,515	11	0,047	-	-	-	-	-
Total(SQ)	1905,290	19	-	-	-	-	**99,97**	**99,95**

SQ: Soma Quadrática; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média Quadrática;

A Tabela 45 apresenta todos os possíveis efeitos, de acordo com as respectivas variáveis utilizadas. Nesta, também são obtidas as estimativas por intervalo, e os valores de $t_{calculado}$ para os testes de hipótese dos efeitos analisados. De modo análogo, o p-valor referente ao teste de nulidade para os efeitos do fator "C_{F0}(Linear), C_{F0}(Quadrático), R(Linear) e R(Quadrático)" e as interações "1(L)x2(L), 1(L)x2(Q), e 1(Q)x2(L)", representam significância sobre os modelos de regressão, sendo menores do que α=0,05. Entretanto, a interação "1(Q)x2(Q)" não representa significância sobre o modelo.

Tabela 45: Estimativas por ponto, intervalo e teste de hipóteses para os efeitos.

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	t (11) (Calc.)	p-valor	Estimativas por intervalo (95% de confiança)	
					L. Inferior	L.Superior
Média	29,221	0,0496	589,63	0,000	29,112	29,330
(1)C_{F0} (L)	-13,947	0,125	-111,7	0,000	-14,222	-13,672
C_{F0} (Q)	-2,9917	0,102	-29,33	0,000	-3,216	-2,767
(2)R (L)	18,580	0,125	148,75	0,000	18,305	18,855
R (Q)	-0,7367	0,102	-7,223	0,000	-0,961	-0,512
1L x 2L	10,470	0,153	68,438	0,000	10,133	10,807
1L x 2Q	-1,1425	0,133	-8,623	0,000	-1,434	-0,851
1Q x 2L	2,3250	0,133	17,549	0,000	2,033	2,617
1Q x 2Q	0,0838	0,101	0,828	0,426	-0,139	0,307

Na Figura 72 está apresentado o Diagrama de Pareto com os efeitos que são estatisticamente importantes. Os efeitos cujos retângulos encontram-se a direita da linha divisória (p>0,05) são considerados significativos, e são estes: “R(L), C_{F0}(L), C_{F0}(Q) e R(Q)” e as interações “1(L)x2(L), 1(Q)x2(L) e 1(L)x2(Q)”. Também é observado que a interação “1(Q)x2(Q)” está próxima da linha divisória embora ainda esteja dentro de uma incerteza desconhecida, pois não atinge a linha divisória (p>0,05), não sendo portanto significativo.

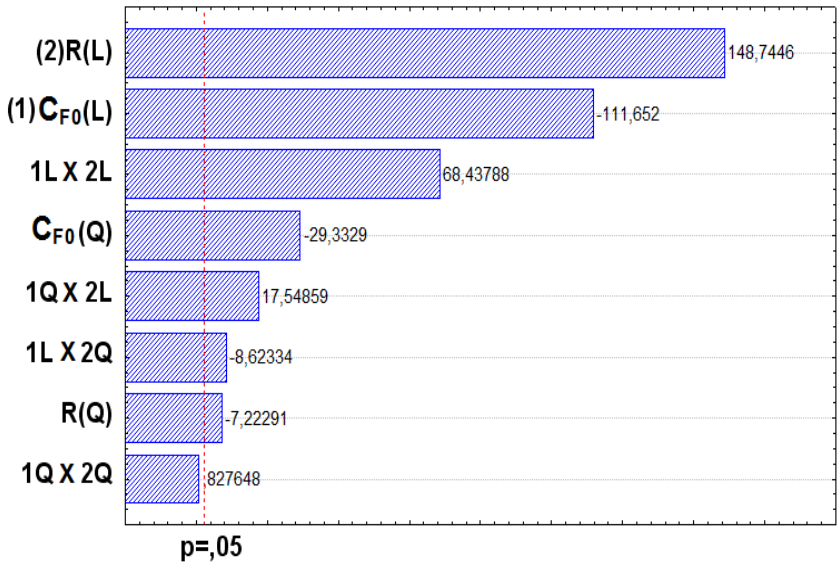


Figura 72: Gráfico de Pareto em função dos valores da estatística t.

Na Tabela 46 estão representados os coeficientes de regressão, de acordo com as variáveis codificadas do planejamento experimental. A regressão é utilizada, a fim de prever mais uma vez o valor da variável resposta ($^{b}\alpha_{ij}$=COT) a partir do valor dos fatores (x_i= C_{F0} e R) e estimar quanto (x_i) influencia ou modifica ($^{b}\alpha_{ij}$).

Tabela 46: Coeficientes de regressão para a resposta da conversão do COT.

Fatores	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t (2) (Calc.)	p-valor	Limites de confiança	
					-95%	+95%
Média	67,70000	2,73882	24,719	0,00000	61,6719	73,7281
(1)C_{F0} (L)	-0,09287	0,00607	-15,30	0,00000	-0,1062	-0,0795
C_{F0} (Q)	0,00003	0,00000	10,941	0,00000	0,0000	0,0000
(2)R (L)	-0,19880	0,12139	-1,638	0,12975	-0,46598	0,0684
R (Q)	-0,00158	0,00119	-1,321	0,21335	-0,00422	0,0011
1L x 2L	0,00101	0,00027	3,8035	0,00293	0,00043	0,0016
1L x 2Q	0,00000	0,00000	0,5760	0,57620	-0,00000	0,0000
1Q x 2L	-0,00000	0,00000	-3,651	0,00381	-0,00000	-0,0000
1Q x 2Q	0,00000	0,00000	0,8277	0,42546	-0,00000	0,0000

- Análise do modelo

A partir do ajuste dos pontos por métodos de regressão não linear é verificado o modelo matemático proposto. A Figura 73 representa o ajuste realizado entre os valores observados e os preditos do modelo para obter a melhor resposta no que se refere à conversão do COT com uma concentração inicial de fenol variando entre 500 e 1500 $mg.L^{-1}$.

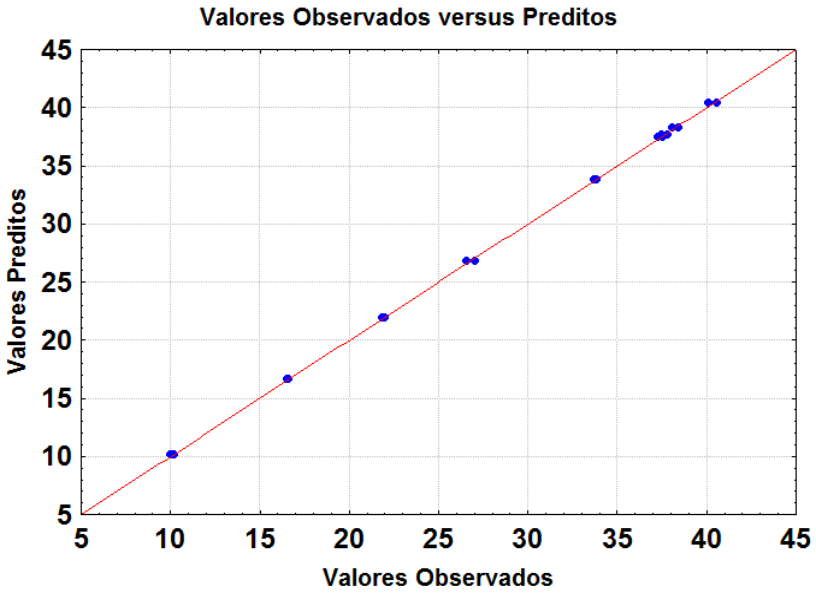


Figura 73: Valores observados versus valores preditos pelo modelo para a resposta da conversão do COT.

Nesta Figura 73, é observado que os pontos estão bem distribuídos ao longo da linha de tendência, numa faixa de operação que varia de aproximadamente 5 à 45%, sendo as maiores conversões de COT de aproximadamente 40%, resultado eficiente neste processo.

A Equação (103) representa o modelo matemático para a variável resposta (conversão do COT) em função dos coeficientes de regressão estatisticamente significativos, obtidos através dos efeitos mais expressivos.

$$\alpha_2 = 67{,}7000 - 0{,}0929.\left(C_{F_0}\right) + 0{,}0010.\left(C_{F_0}\right)\left(R\right) \quad (103)$$

Na Figura 74 aplicando-se a Equação (103) do modelo foi possível verificar através da superfície de resposta e curva de contorno, que a otimização para uma conversão do COT de quase 40% em 150 min de processo independente da concentração inicial de fenol variando entre 500 à 1500 $mg.L^{-1}$, é alcançada utilizando uma razão molar estequiométrica fenol/peróxido (R) em torno de 75%, com uma vazão de gás natural de 4 $m^3.h^{-1}$, excesso de ar de 10% e taxa de reciclagem dos gases de combustão de 100%.

A Figura 74 representa a superfície de resposta e curva de contorno a fim de considerar o efeito da razão molar estequiométrica fenol/peróxido (R) e da concentração inicial de fenol (C_{F0}) sobre a conversão do Carbono Orgânico Total (COT) na fase líquida. Nesta, é evidenciado que, em 150 min de tempo de processo, a velocidade da taxa de redução da carga orgânica aumenta com aumento da razão estequiométrica (R) e que a partir de 75%, a conversão do COT está praticamente inalterada, apresentando o valor máximo de 40%, independentemente da concentração do fenol (500-1500 $mg.L^{-1}$). Outrossim, com um R inferior a 50%, a conversão do COT começa a diminuir e fica ao redor de 35% para as menores concentrações de fenol, 500 $mg.L^{-1}$. Porém, para as concentrações mais altas de fenol, entre 800 à 1500 $mg.L^{-1}$, e com R diminuindo de 50 a 20%, a conversão de COT passa de 35 a 20% para C_{F0}=800 $mg.L^{-1}$, e de 25 a 10% para C_{F0}=1500 $mg.L^{-1}$.

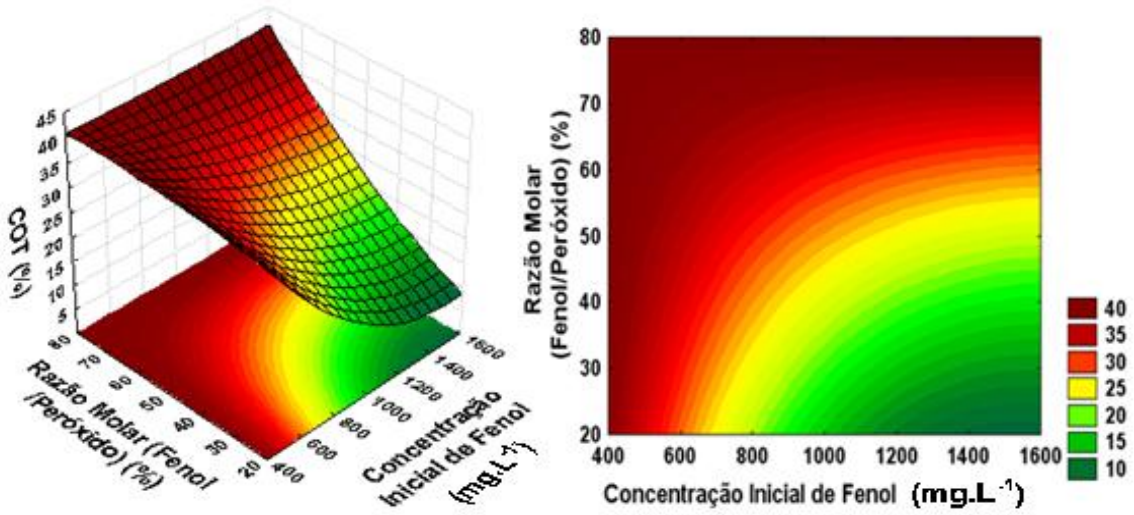


Figura 74: Superfície de reposta e **c**urva de contorno para a variação da conversão de COT. (Q_{GN})= 4 $m^3.h^{-1}$, (E)= 10%, (Q_{RG})= 100% e (Q_L)= 170 $L.h^{-1}$.

4.5 MODELAGEM DO PROCESSO DiCTT POR REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

4.5.1 Modelagem da Terceira Etapa

A primeira camada da RNA constitui a camada de entrada (variáveis independentes) e a última a camada de saída (variáveis dependentes). Uma ou mais camadas ocultas podem ser geradas entre as camadas de entrada e saída da rede. Neste trabalho, os resultados da RNA foram gerados a partir de dados fornecidos na entrada da rede, que consiste em um banco de dados com 102 valores experimentais, Tabela A19 (Apêndice II), referentes a todas as informações obtidas pelo planejamento estatístico experimental DCCR. Estes dados foram, distribuídos para a entrada do aprendizado e do teste da RNA.

Nestas RNAs, foram utilizadas como variáveis de entrada: a vazão de gás natural (Q_{GN}), o excesso de ar (E), a taxa de reciclagem dos resíduos térmicos gasosos (Q_{RG}) e o tempo reacional (t); sendo a variável de saída: a taxa de evaporação e a temperatura da fase líquida.

Neste trabalho, para a melhor validação do processo foi utilizada a RNA do tipo MLP, com uso do software STATISTICA versão 8.0, a fim de se obter as condições operacionais ótimas da RNA no que se refere a uma taxa de evaporação

da fase aquosa inferior a 12% e uma temperatura de efluente líquido variando entre 75 e 79^{0}C.

A forma de uma RNA é determinada pelo número de camadas, número de neurônios (nós) em cada camada, a classe dos algoritmos de aprendizagem e as funções de transferências. Nesta etapa, o número de neurônios na camada oculta e o número de iterações para a calibração da rede foram escolhidos como variáveis aleatórias no desenvolvimento da rede. A melhor escolha do algoritmo e da função de transferência são fatores primordiais na concepção de um modelo de RNA desejável (SOLEYMANI *et al.*, 2011).

Para a taxa de evaporação e temperatura, foi utilizada na RNA a função de transferência (ativação) do tipo “logistic” na camada oculta e na saída da rede, sendo treinadas pelo método Quase Newton do tipo BFGS (método Quase Newton com aproximação da Hessiana proposta por Broyden, Fletcher, Powell e Goldfarb) com algoritmo de evolução diferencial. Os dados experimentais foram organizados para o treinamento e o teste de amostragem. O treinamento foi utilizado para ajustar os pesos da RNA e o teste para avaliar a configuração da rede neural.

O primeiro objetivo no treinamento da RNA está caracterizado na minimização da função erro procurando as conexões dos pesos e bias que geram a RNA para produzir a saída da rede. O erro médio quadrático (EMQ) foi usado como uma função erro e mede a precisão do desempenho da rede de acordo com a Equação (104):

$$EMQ = \frac{\sum_{i=1}^{i=N}(y_i,\text{predito} - y_i,\text{exp})^2}{N} \tag{104}$$

sendo (N) o número de dados, (y_i,predito) é a predição da rede e (y_i,exp) são os valores experimentais dos dados (*i*th).

A Tabela 47 apresenta os valores dos pesos (w_{ij}) das variáveis de entrada, saída e a camada oculta obtida pela RNA para o planejamento DCCR. Nesta RNA foi obtido uma configuração do tipo MLP com uma estrutura 4:4:2 representando quatro dados na entrada (vazão de gás natural, excesso de ar, taxa de reciclagem

dos gases de combustão e tempo de reação), quatro neurônios na camada oculta e dois resultados na saída (taxa de evaporação e temperatura da fase líquida).

Tabela 47: Valores dos pesos entre as camadas de entrada e saída, W_1, e entre as camadas oculta e de saída, W_2, para a taxa de evaporação (TE) e temperatura (T) da fase líquida.

Conexões	**W_1**					**W_2**	
N^0 de neurônios	**Q_{GN} (m^3/h)**	**E (%)**	**Q_{RG} (%)**	**t (min)**	**Camada/ Entrada (Bias)**	**TE**	**T**
1	-0,404	0,755	1,575	3,810	-0,510	7,185	-6,630
2	-0,250	0,352	-1,530	-2,234	-2,608	-2,436	5,861
3	0,826	-0,333	-0,303	-2,597	0,905	11,833	-9,669
4	-3,90	1,471	-0,606	-0,046	0,004	-2,501	4,998
-	-	-	-	-	**Camada Oculta/ (Bias)**	-4,429	-2,275

A fim de observar a consistência dos resultados obtidos (variável de saída) pela RNA, foi gerado o gráfico a partir dos dados calculados apresentados em função dos resultados experimentais, para o conjunto de dados do treinamento, teste e validação. Com os gráficos gerados foi obtido, através de um ajuste linear, o fator de correlação linear (R^2) para a configuração da rede analisada. Na Figura 75 estão representados em um único gráfico os dados calculados em função dos resultados experimentais para o conjunto de dados (treinamento, teste e validação) referentes à taxa de evaporação da fase líquida. Já na Figura 76 esta representada em um único gráfico os dados calculados em função dos resultados experimentais para o conjunto de dados (treinamento, teste e validação) referentes à temperatura da fase aquosa.

Ainda nas Figuras 75 e 76, é verificado um bom alinhamento dos dados à linha do ajuste linear, indicando que para um número de iterações (N_i) de 1000 utilizada na calibração da rede neural e um número de neurônios na camada oculta (N_E) de 4, o alinhamento dos dados representa bem o comportamento do sistema. Nestas, também são obtidos os valores do coeficiente de correlação linear dos dados calculados pelo aprendizado para a configuração da RNA. A validação apresenta um índice de correlação linear um pouco menor quando comparado com

o treinamento e o teste da rede, mesmo assim o modelo já apresenta um bom ajuste dos dados calculados, sendo estas as correlações lineares: treinamento (R^2= 98,78%), teste (R^2= 97,06%) e validação (R^2= 95,33%).

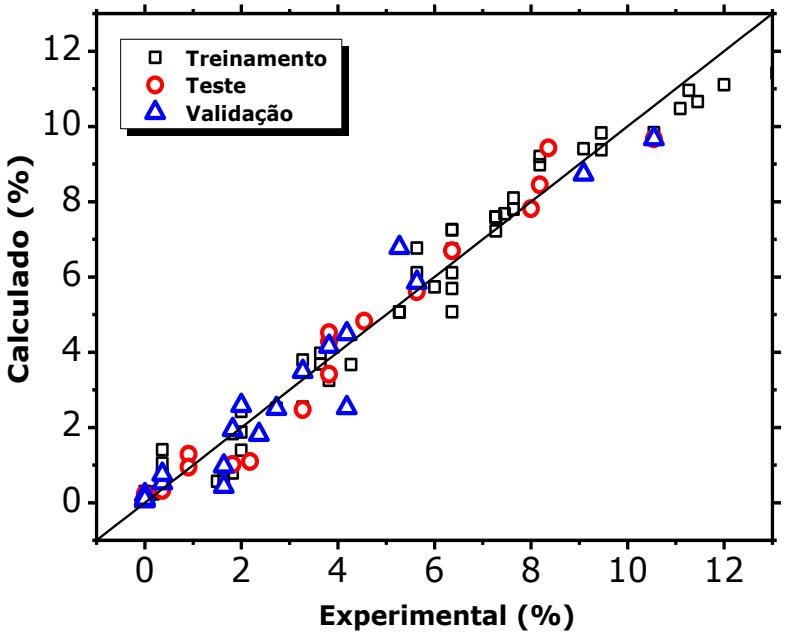


Figura 75: Comparação entre os valores calculados e experimentais da variável de saída (taxa de evaporação do líquido) para a RNA com N_E = 4 e Ni = 1000.

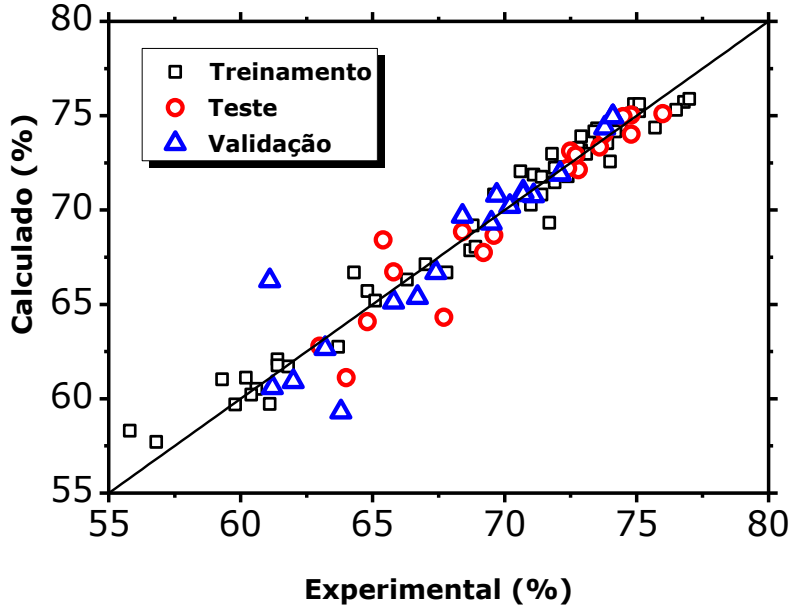


Figura 76: Comparação entre os valores calculados e experimentais da variável de saída (temperatura do líquido) para a RNA com N_E = 4 e Ni = 1000.

A fim de analisar a dispersão dos dados foram gerados os gráficos com os valores dos desvios (dados calculados em função dos dados experimentais) pela RNA bem distribuídos em torno do eixo das abscissas. Na Figura 77 estão representados os resíduos para o conjunto de dados (treinamento, teste e validação) referentes à taxa de evaporação da fase líquida.

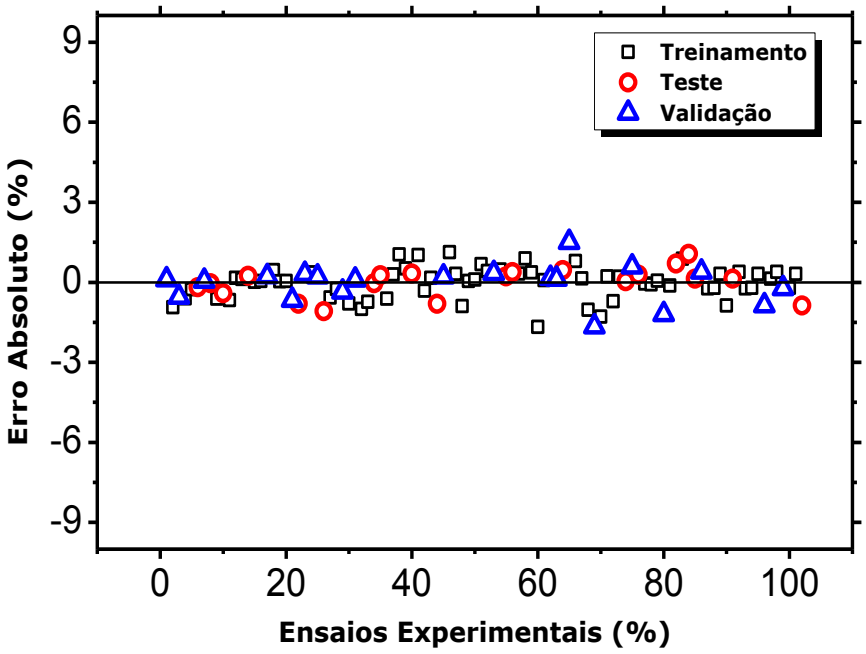


Figura 77: resíduos obtidos entre os dados calculados em função dos dados experimentais, para o conjunto (aprendizado, teste e validação) referentes à taxa de evaporação do líquido, com N_E= 4.

Na Figura 78 estão representados os resíduos para o conjunto de dados (treinamento, teste e validação) referentes à temperatura da fase aquosa. Nestas Figuras 77 e 78, é possível verificar que os dados não apresentaram tendências de dispersões em relação ao eixo x (ponto zero), assim, o modelo das RNAs representa de forma satisfatória o comportamento do processo dentro do domínio analisado.

A distribuição do erro absoluto corresponde às diferenças entre os valores observados e os valores calculados pelo modelo da RNA.

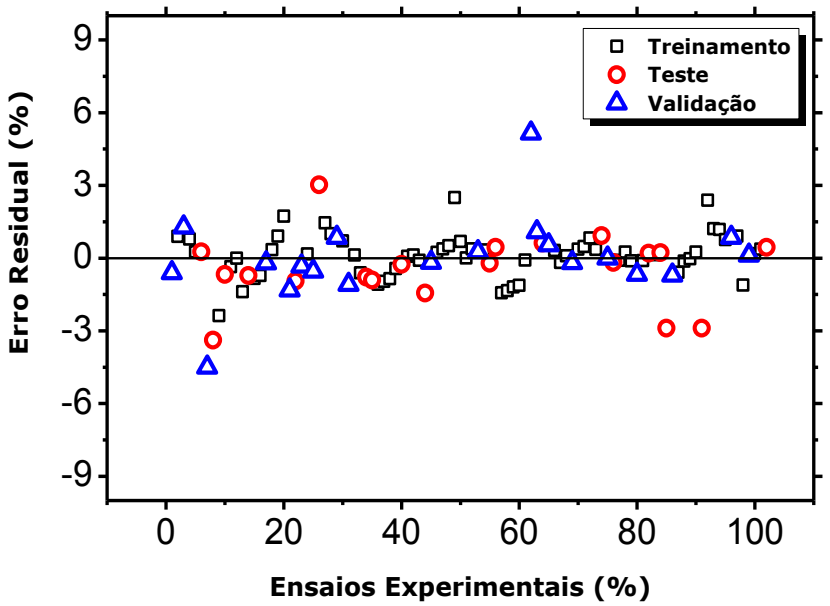


Figura 78: resíduos obtidos entre os dados calculados em função dos dados experimentais, para o conjunto (aprendizado, teste e validação) referentes à temperatura do líquido, com $N_E = 4$.

As Figuras 79 e 80 mostram os gráficos de superfícies de respostas gerados a partir dos dados calculados pela simulação do modelo da RNA, para a estimativa da taxa de evaporação em função do tempo e da vazão de gás natural e da taxa de evaporação em função do tempo e do excesso de ar, respectivamente. Na Figura 79, é observado que o aumento da vazão de gás natural no início do processo não apresenta efeito significativo na taxa de evaporação. No entanto, com o aumento do tempo operacional de até 150 min e para uma maior vazão de gás natural de até 4 $m^3.h^{-1}$, é alcançado uma taxa de evaporação em torno de 12%, sendo ainda considerado um POA, pois não ultrapassa o valor de 12%, o que evidentemente evita o processo de incineração. Esses resultados corroboram com os obtidos no planejamento estatístico experimental, comprovando que o modelo da RNA apresenta resultados satisfatórios para este gráfico de superfície de resposta.

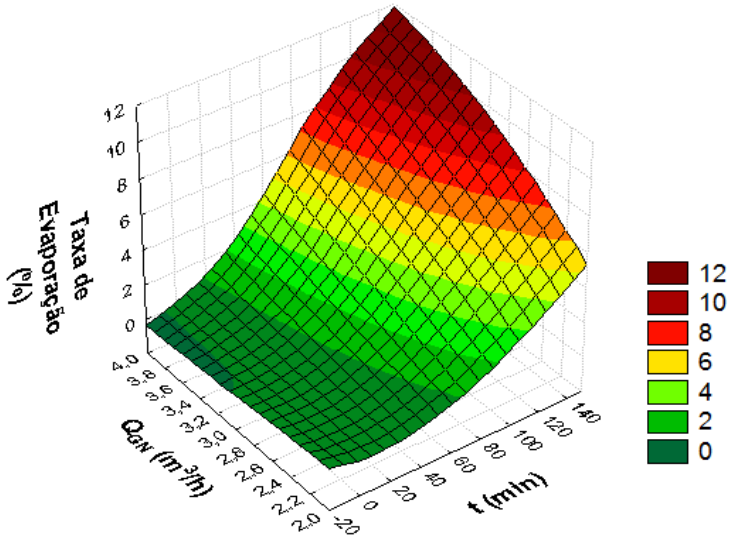


Figura 79: Superfície de resposta para a variação da taxa de evaporação em função do gás natural e do tempo.

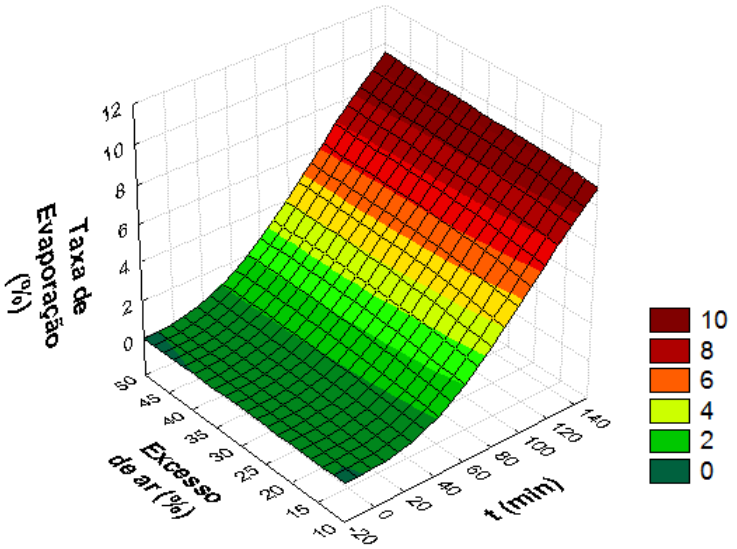


Figura 80: Superfície de resposta para a variação da taxa de evaporação em função do excesso de ar e do tempo.

Na Figura 80, é observado que o aumento do excesso de ar no início do processo não apresenta efeito significativo na taxa de evaporação. No entanto, com o aumento do tempo operacional em até 150 min independente do excesso de ar variando entre 10 e 50%, é alcançada uma taxa de evaporação ainda inferior a 10%, o que mostra mais uma vez a importância do tempo operacional neste processo

para a referida taxa de evaporação. O excesso de ar se torna de suma importância a partir do tempo operacional de aproximadamente 120 min.

A Figura 81 representa o gráfico de superfície de resposta gerado a partir dos dados calculados pela simulação do modelo da RNA, para a estimação da taxa de evaporação em função do tempo e da reciclagem dos gases de combustão. Nesta, é observado que o aumento da reciclagem dos gases no início do processo não apresenta efeito significativo na taxa de evaporação. No entanto, com o aumento do tempo operacional de até 150 min independente da taxa de reciclagem dos gases de combustão variando entre 0 e 100%, é alcançada uma taxa de evaporação mais uma vez inferior a 10%, o que mostra novamente a importância do tempo operacional neste processo para a referida taxa de evaporação. A reciclagem dos gases se torna importante a partir do tempo operacional de aproximadamente 120 min.

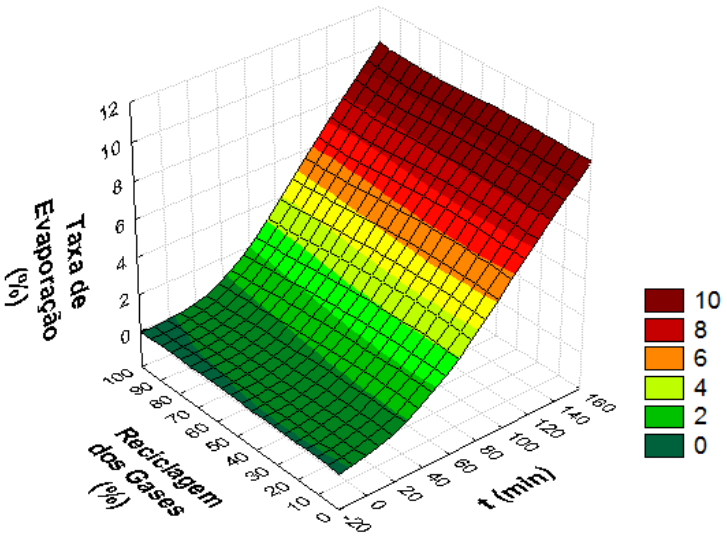


Figura 81: Superfície de resposta para a variação da taxa de evaporação em função da taxa de reciclagem dos gases e do tempo.

Os resultados apresentados nas Figuras 79, 80 e 81 mostram claramente o efeito significativo que o tempo do processo apresenta sobre esses três fatores (vazão de gás natural, excesso de ar e reciclagem dos gases), e que para um Q_{GN} de 4 $m^3.h^{-1}$, E de 10% e Q_{RG} de 100%, mesmo em 150 min de processo ainda foram alcançados taxa de evaporação inferior a 12%, resultados satisfatórios obtidos pela RNA e que se encontram de acordo com os parâmetros adquiridos no planejamento

experimental DCCR, já que esses resultados são utilizados para obter uma maior degradação do efluente orgânico (fenol) e uma maior conversão do COT com uma menor taxa de evaporação possível, a fim de evitar que o processo DiCTT se torne uma incineração e permitir que este continue sendo um POA não convencional.

A Figura 82 mostra o gráfico de superfície de resposta gerado a partir dos dados calculados pela simulação do modelo da RNA, para a estimativa da temperatura da fase líquida em função do tempo e da vazão de gás natural. Nesta, é observado que o aumento da vazão de gás natural no início do processo (em torno de até 40 min de processo) não apresenta efeito significativo sobre a temperatura da fase líquida que permanece em torno de 58^0C. No entanto, com o aumento do tempo operacional a partir de 90 min e para um aumento da vazão de gás natural em até 4 $m^3.h^{-1}$, é alcançado uma variação de temperatura mais elevada em até 74^0C. Esses resultados corroboram praticamente com os obtidos no planejamento estatístico experimental, para a variação da temperatura entre 75-79^0C, comprovando que o modelo da RNA apresenta resultados aceitáveis para este gráfico de superfície de resposta.

A Figura 83 representa o gráfico de superfície de resposta gerado a partir dos dados calculados pela simulação do modelo da RNA, para a estimativa da temperatura da fase líquida em função do tempo e do excesso de ar. Nesta, é observado que o aumento do excesso de ar no início do processo (em até 40 min) não apresenta efeito significativo na temperatura da fase líquida (variando entre 58-62^0C). No entanto, com o aumento do tempo operacional a partir de 90 min aproximadamente, é alcançada uma maior temperatura (em torno de 74^0C) independente do excesso de ar variando entre 10 a 50%, o que mostra novamente a importância do tempo operacional neste processo para a referida temperatura da fase líquida. O excesso de ar se torna importante a partir do tempo operacional de aproximadamente 90 min.

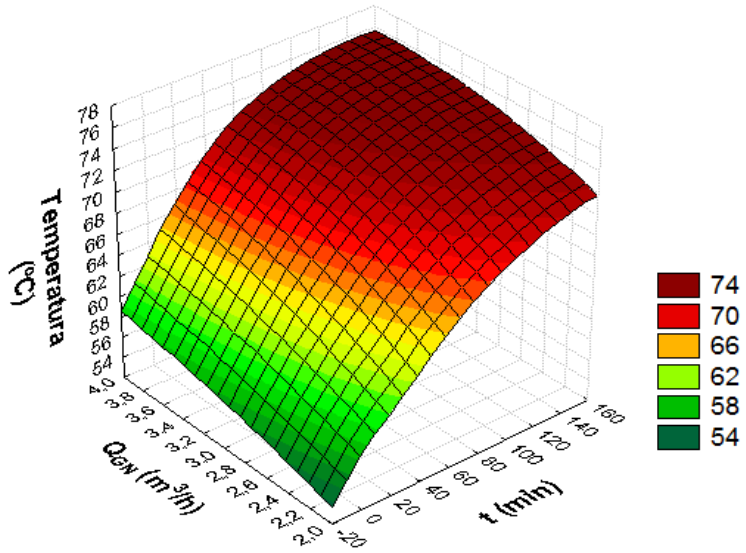


Figura 82: Superfície de resposta para a variação da temperatura em função do gás natural e do tempo.

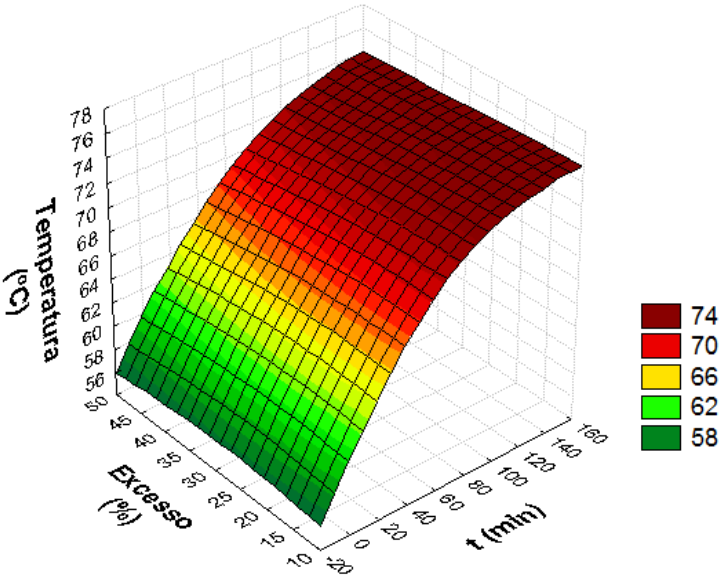


Figura 83: Superfície de resposta para a variação da temperatura do líquido em função do excesso de ar e do tempo.

A Figura 84 mostra o gráfico de superfície de resposta gerado a partir dos dados calculados pela simulação do modelo da RNA, para a estimativa da temperatura da fase líquida em função do tempo e da reciclagem dos gases de combustão. Nesta, é observado que o aumento da reciclagem dos gases no início do processo (em até 60 min) não apresenta efeito significativo na elevação da

temperatura da fase aquosa. No entanto, com o aumento do tempo operacional a partir de 90 min, independentemente da taxa de reciclagem dos gases de combustão variando entre 0 e 100%, é alcançada uma maior elevação da temperatura com valores em até 74^{0}C, o que mostra a importância do tempo operacional neste processo para a referida elevação da temperatura. A reciclagem dos gases se torna também significativa a partir do tempo operacional de aproximadamente 90 min.

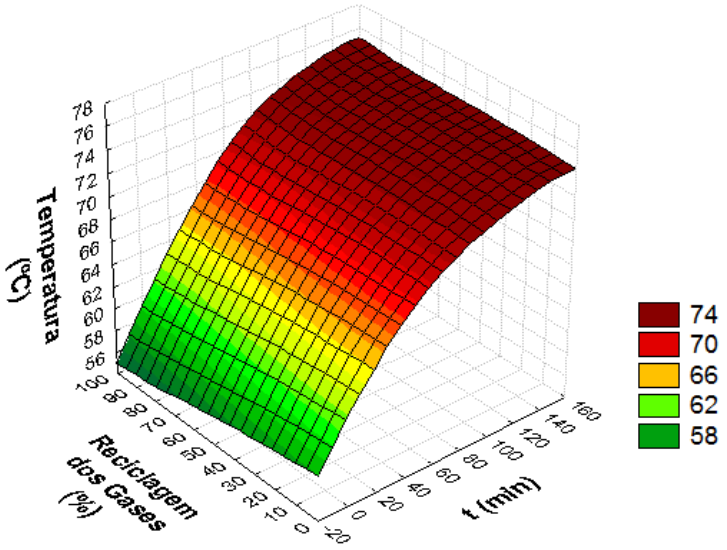


Figura 84: Superfície de resposta para a variação da temperatura do líquido em função da taxa de reciclagem dos gases e do tempo.

Nas Figuras 82, 83 e 84 foram definidas para o processo as condições ótimas de vazão de gás natural, excesso de ar e taxa de reciclagem dos resíduos térmicos gasosos. Ou seja, qual é a variação de taxa de evaporação, inferior a 12%, que pode ser admitida ao redor de uma temperatura variando em torno de 74^{0}C em um tempo operacional em até 150 min que mantém o processo nas condições ótimas de operação. Esses resultados corroboram com os obtidos no planejamento estatístico experimental DCCR, que teve uma variação da temperatura entre 75-79^{0}C, para obter uma completa degradação do fenol e maior conversão do COT, comprovando mais uma vez que o modelo da RNA apresenta resultados aceitáveis e de acordo com o planejamento estatístico. Enfim, as condições ótimas levando-se em consideração a taxa de evaporação (inferior a 12%) e a temperatura do efluente

líquido variando (em torno de 74^0C) são as seguintes: Q_{GN} de 4 $m^3.h^{-1}$, E de 10% e Q_{RG} de 100%.

4.5.2 Modelagem da Quarta Etapa

Nesta etapa os resultados das duas RNAs foram gerados a partir de dados fornecidos na entrada da rede (variáveis independentes), que consiste em um banco de dados com 108 valores experimentais, Tabela A20 (Apêndice II), referentes a todas as informações obtidas pelo planejamento estatístico experimental (fatorial completo de 2^3). Estes dados foram distribuídos para a entrada do aprendizado e do teste da RNA.

Na primeira RNA, foram utilizadas como variáveis de entrada: a concentração inicial de fenol (C_{F0}), a razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio (R) e o tempo reacional (t); sendo a variável de saída: a degradação de fenol e a conversão de COT na fase líquida.

Na segunda RNA, foram utilizadas como variáveis de entrada: a concentração inicial de fenol (C_{F0}), a razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio (R) e o tempo reacional (t); sendo a variável de saída: a velocidade da degradação de fenol em função do tempo operacional na fase líquida.

Neste trabalho, para a melhor validação do processo foi utilizada mais uma vez a RNA do tipo MLP para as redes neurais (primeira e segunda), com uso do software STATISTIC 8.0, a fim de se obter as condições operacionais ótimas da RNA no que se refere, para a primeira rede, a uma degradação do fenol de quase 100% e uma conversão do COT máxima de 40% no efluente orgânico, e para a segunda rede, o comportamento do perfil da velocidade temporal durante a etapa de degradação da fase líquida fenólica.

Na primeira RNA, durante a etapa de degradação do fenol e conversão do COT, como também na segunda RNA, durante o perfil de velocidade temporal deste efluente fenólico, foi utilizada a função de transferência (ativação) do tipo “logistic” na camada escondida e na saída da rede, sendo treinadas pelo método Quase Newton do tipo BFGS (método Quase Newton com aproximação da Hessiana proposta por Broyden, Fletcher, Powell e Goldfarb) com algoritmo de evolução diferencial. Os

dados experimentais foram organizados para o treinamento e o teste de amostragem. O treinamento foi utilizado para ajustar mais uma vez os pesos da RNA e o teste para avaliar a configuração da rede neural.

A soma utilizada na função de transferência (λ) destas duas RNAs resumiu os pesos e bias na entrada da rede neural para ser processado, conforme a Equação 105 (KHAYET; COJOCARU, 2012):

$$\lambda = \sum_{i=1}^{n} x_i . w_i + b \tag{105}$$

sendo w_i (i= 1, n) as conexões dos pesos, x_i, é a variável de entrada, n é o número de variáveis de entrada, i é o índice inteiro e “b” as chamadas bias.

Para as duas RNAs utilizadas nesta etapa do trabalho, a função de transferência (λ) foi empregada para resolver problemas de regressão não linear, característico de uma MLP, como a do tipo *logistic* (também chamada log-sigmoidal ou logsig), sendo a saída dos neurônios computada, conforme a Equação (106) (KHAYET; COJOCARU, 2012):

$$Losig(\lambda) = \frac{1}{1+\exp(-\lambda)} \tag{106}$$

A Tabela 48 apresenta os valores dos pesos (w_{ij}) das variáveis de entrada, saída e a camada oculta obtida pela primeira RNA para o planejamento fatorial completo. Nesta RNA foi obtido uma configuração do tipo MLP com uma estrutura 3:6:2 representando três dados na entrada (concentração inicial de fenol, a razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio e o tempo reacional), seis neurônios na camada oculta e dois dados (resultados) na saída (degradação do fenol e conversão do COT).

Tabela 48: Valores dos pesos entre as camadas de entrada e saída, W_1, e entre as camadas oculta e de saída, W_2, para a degradação do fenol (DF) e conversão do carbono orgânico total (COT) na fase líquida.

Conexões	**W_1**				**W_2**	
N^0 de neurônios	**C_{F0} ($mg.L^{-1}$)**	**R (%)**	**t (min)**	**Camada/ Entrada (Bias)**	**DF**	**COT**
1	1,0376	0,2827	4,1141	-1,1850	1,1208	0,1322
2	1,5555	-1,4670	-2,9247	1,2657	-2,3658	-7,9059
3	-1,7787	-2,1614	-1,2651	3,7011	-3,6215	-1,2745
4	-5,1935	-0,0080	-4,9088	2,0681	-4,5156	-2,6658
5	-2,1805	0,6661	1,2917	-0,7701	-4,9369	-6,3325
6	0,5510	-5,4344	-3,9446	0,3775	-4,7500	-5,6763
-	-	-	-	**Camada Oculta/ (Bias)**	12,3936	6,9208

A Tabela 49 apresenta os valores dos pesos (w_{ij}) das variáveis de entrada, saída e a camada oculta obtida pela segunda RNA também para o planejamento fatorial completo. Nesta RNA foi obtido uma configuração do tipo MLP com uma estrutura 3:4:1 representando três dados na entrada (concentração inicial de fenol, a razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio e o tempo reacional), quatro neurônios na camada oculta e um dado (resultado) na saída (perfil da velocidade temporal do efluente fenólico).

Tabela 49: Valores dos pesos entre as camadas de entrada e saída, W_1, e entre as camadas oculta e de saída, W_2, para o perfil de velocidade temporal (-dC/dt) na fase líquida.

Conexões	**W_1**				**W_2**
N^0 de neurônios	**C_{F0} ($mg.L^{-1}$)**	**R (%)**	**t (min)**	**Camada/ Entrada (Bias)**	**(-dC/dt)**
1	-3,9176	1,4707	5,3582	0,4501	-6,4792
2	1,7792	0,4438	1,9737	3,1021	-7,5327
3	0,9465	1,2078	-1,9879	-5,3703	-10,6775
4	-2,7821	0,1290	-4,3686	0,6556	-10,5688
-	-	-	-	**Camada Oculta/ (Bias)**	13,6456

A fim de observar mais uma vez a consistência dos resultados obtidos pela primeira e segunda RNA, foram gerados os gráficos a partir dos dados calculados

apresentados em função dos resultados experimentais, para o conjunto de dados do treinamento, teste e validação. Com os gráficos gerados foram obtidos, através de um ajuste linear, o fator de correlação linear (R^2) para a configuração das redes analisadas. Nas Figuras 85 e 86 estão representados os dados calculados em função dos resultados experimentais para o conjunto de dados (treinamento, teste e validação) utilizados na primeira RNA para obtenção da degradação do fenol e conversão do COT na fase líquida. Na Figura 87 está representado o conjunto de dados (treinamento, teste e validação) utilizados na segunda RNA para obtenção do perfil temporal da velocidade de degradação do fenol.

Ainda nas Figuras 85, 86 e 87, é verificado um bom alinhamento dos dados obtidos na primeira e segunda RNA à linha do ajuste linear, indicando que também para um número de iterações (N_i) de 1000 utilizadas na calibração de ambas as redes neurais e um número de neurônios na camada oculta (N_E) de 6, para a primeira rede e N_E de 4 para a segunda rede, o alinhamento dos dados representa bem o comportamento do sistema. Nestas, também foram obtidos os valores do coeficiente de correlação linear dos dados calculados pelo aprendizado para a configuração da RNA. Na primeira RNA com configuração (3:6:2) o modelo apresenta um bom ajuste para todos os dados calculados (degradação de fenol e conversão do COT), sendo estas as correlações lineares: treinamento (R^2= 99,16%), teste (R^2= 99,32%) e validação (R^2= 99,58%). Na segunda RNA com configuração (3:4:1) o modelo também mostra-se satisfatório com um bom ajuste para todos os dados calculados (velocidade temporal da degradação do fenol), sendo estas as correlações lineares: treinamento (R^2= 97,62%), teste (R^2= 97,10%) e validação (R^2= 97,15%).

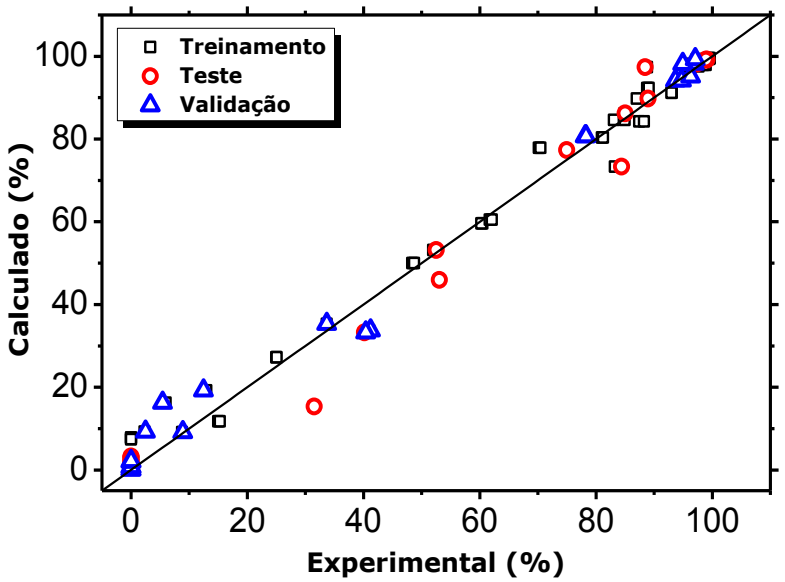


Figura 85: Comparação entre os valores calculados e experimentais da variável de saída (degradação do fenol) para a RNA com N_E = 6 e Ni = 1000.

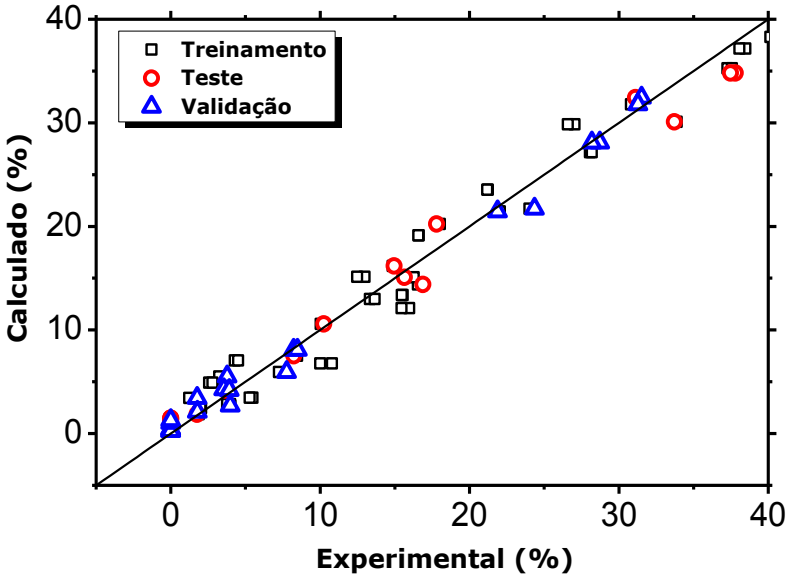


Figura 86: Comparação entre os valores calculados e experimentais da variável de saída (conversão do COT) para a RNA com N_E = 6 e Ni = 1000.

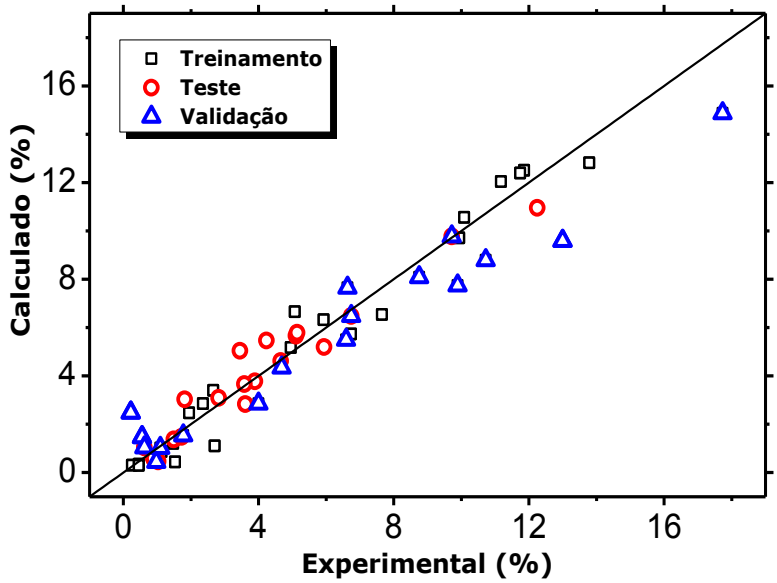


Figura 87: Comparação entre os valores calculados e experimentais da variável de saída (velocidade temporal) para a RNA com N_E = 4 e Ni = 1000.

A fim de analisar mais nitidamente a dispersão dos dados foi gerado o gráfico com os valores dos desvios (dados calculados em função dos dados experimentais) pela RNA bem distribuídos em torno do eixo das abscissas para os 6 neurônios na camada oculta (Figuras 85 e 86) e 4 neurônios na camada oculta (Figura 87). Na Figura 88, percebe-se claramente um pouco mais de dispersão, no treinamento, teste e validação da RNA (para a degradação do fenol), em relação ao eixo x quando comparado com as demais Figuras 89 e 90, embora, estes resultados ainda sejam satisfatórios para esta primeira RNA, tendo em vista que as correlações lineares são superiores a 99% e a maior parte dos dados ainda se encontram próximos do ponto zero. Nas Figuras 89 e 90, é verificado que os dados não apresentaram tendências de dispersões em relação ao eixo x (ponto zero) na primeira RNA (para a conversão do COT) e na segunda RNA (para a velocidade temporal de degradação do fenol), assim, o modelo das RNAs representa de forma satisfatória mais uma vez o comportamento do processo sendo bem distribuído no domínio dos dados experimentais.

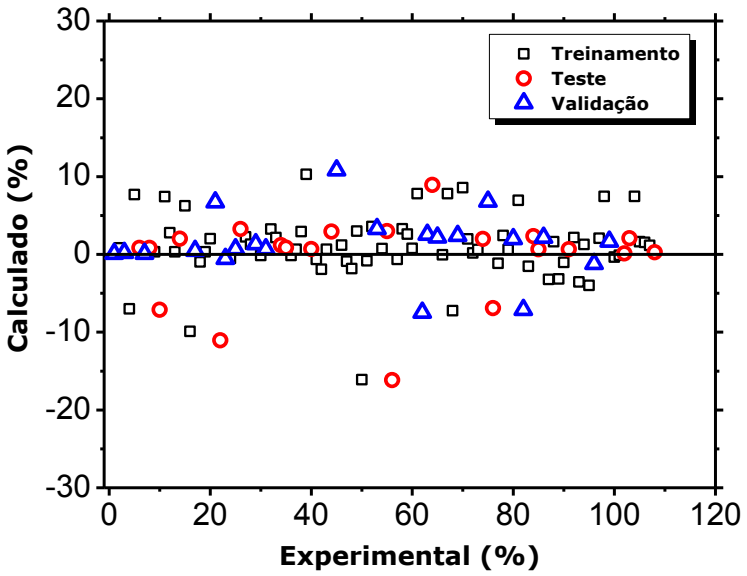


Figura 88: Desvios obtidos para o conjunto de dados do aprendizado, teste e validação da RNA, para a degradação do fenol com $N_E = 6$.

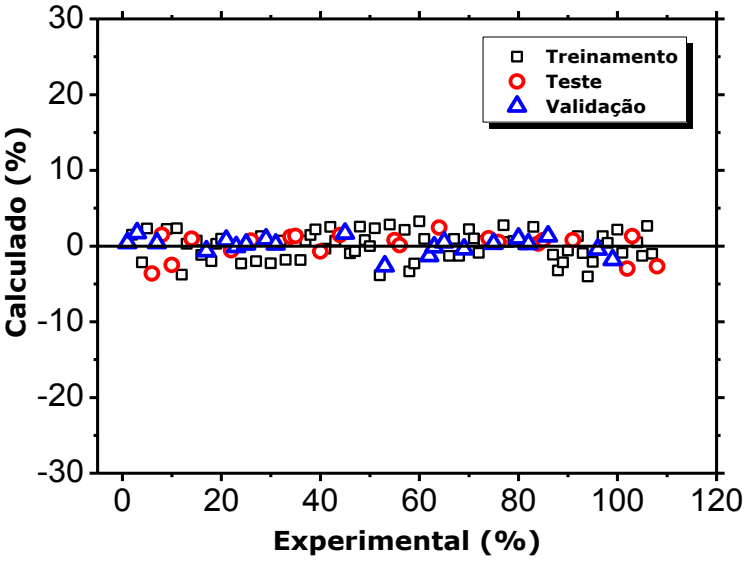


Figura 89: Desvios obtidos para o conjunto de dados do aprendizado, teste e validação da RNA, para a conversão do COT com $N_E = 6$.

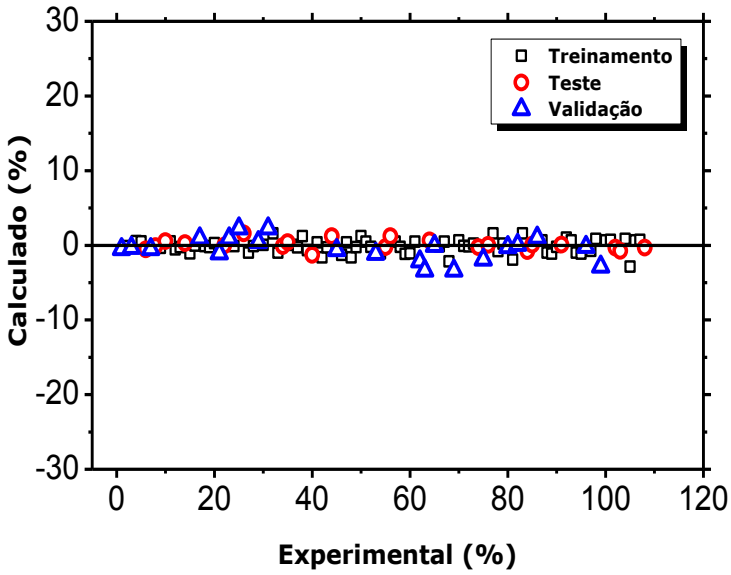


Figura 90: Desvios obtidos para o conjunto de dados do aprendizado, teste e validação da RNA, para a velocidade temporal de degradação do fenol (-dC/dt) com $N_E = 4$.

A Figura 91 mostra o gráfico de superfície de resposta gerado a partir dos dados calculados pela simulação do modelo da RNA, para a estimação da degradação do fenol em função do tempo e da concentração inicial de fenol. Nesta, é observado que mais da metade da degradação do fenol já é obtida em aproximadamente 75 min de operação independentemente da concentração inicial de fenol (variando de 500 a 1500 $mg.L^{-1}$), sendo também observado que em 150 min total de processo todo o fenol é consumido em quase 100% nas concentrações de fenol utilizadas no experimento. Esses resultados corroboram com os obtidos no planejamento estatístico experimental, comprovando que o modelo da RNA apresenta resultados satisfatórios para este gráfico de superfície de resposta.

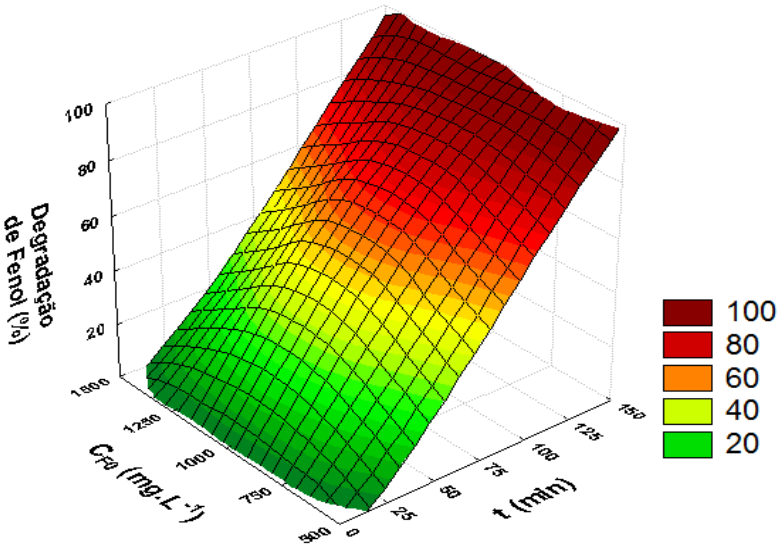


Figura 91: Superfície de resposta para a degradação do fenol em função da concentração inicial de fenol e do tempo.

A Figura 92 representa o gráfico de superfície de resposta gerado a partir dos dados calculados pela simulação do modelo da RNA, para a estimação da degradação do fenol em função do tempo e da razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio. Nesta, é observado que independentemente do valor de R (variando de 25 a 75%), em até aproximadamente 60 min do processo a degradação de fenol alcança apenas 40%, e que esse valor de R é aumentado com uma elevação do tempo operacional em até 150 min. Para um R superior a 50%, é encontrado um maior valor de degradação do fenol (quase 100%). Porém, para o R inferior a 30% e com o aumento do tempo em até 150 min, é verificada a obtenção das menores degradações do fenol (inferiores a 80%). Esta simulação computacional através da RNA confirma a validação estatística do planejamento experimental estudado anteriormente.

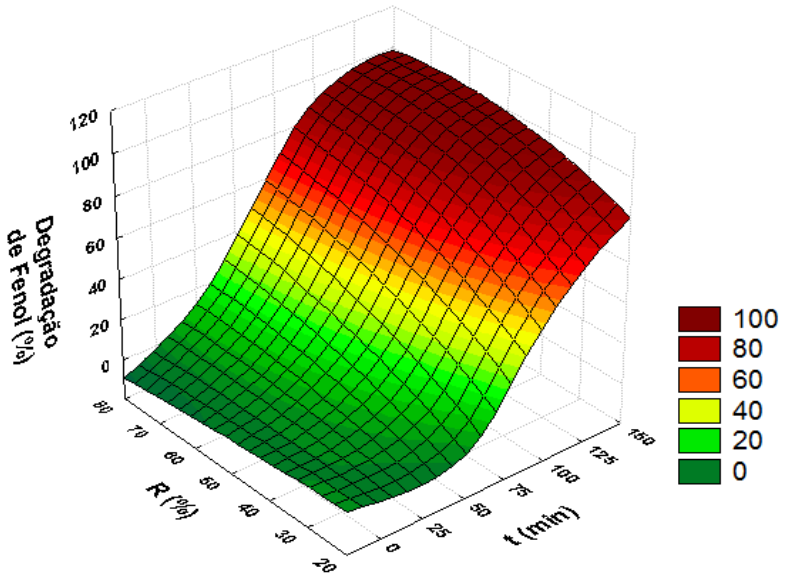


Figura 92: Superfície de resposta para a degradação de fenol em função da razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio e do tempo.

A Figura 93 representa o gráfico de superfície de resposta a fim de simular o modelo da RNA, para a estimativa da conversão do COT em função do tempo e da concentração inicial de fenol. Nesta, é observado que, independente das concentrações iniciais de fenol em um tempo de até 90 min de processo a mineralização é de quase 10%, e que com o aumento temporal em até 150 min, a conversão do COT atinge praticamente 38% nas concentrações menores, enquanto que, para as maiores concentrações essa conversão alcança um valor em torno de 30%. Esse gráfico mostra-se tendencioso com probabilidade para um aumento dessa conversão para um maior tempo operacional, superior a 150 min. Esta RNA também confirma os resultados obtidos no planejamento estatístico.

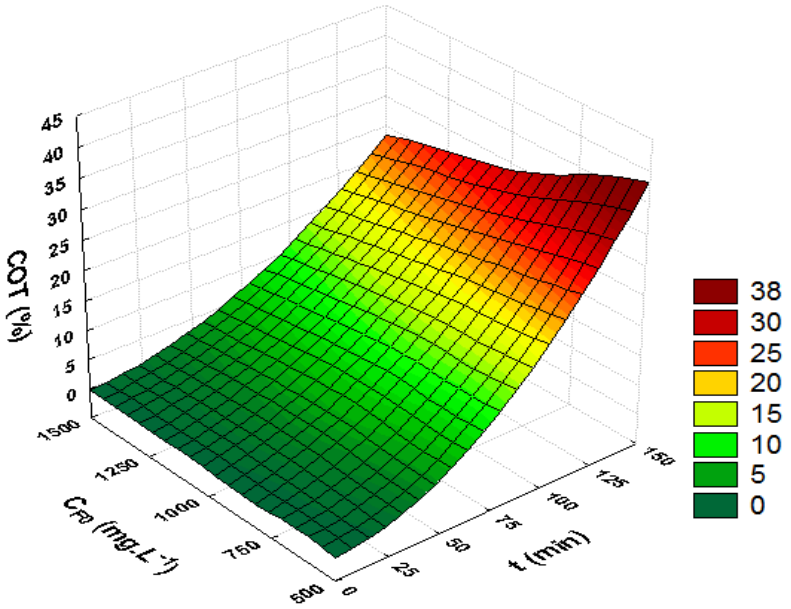


Figura 93: Superfície de resposta para a conversão de COT em função da concentração inicial de fenol e do tempo.

A Figura 94 representa o gráfico de superfície de resposta a fim de simular o modelo da RNA, para a estimativa da conversão do COT em função do tempo e da razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio. Este gráfico mostra mais uma vez a importância do tempo operacional em termo de conversão do COT, sendo observado que independentemente do valor de R (variando de 25 a 75%) a mineralização não passa de 15% no tempo de quase 100 min de operação. As maiores conversões de COT, de quase 40%, são alcançadas em um tempo máximo de 150 min para um valor de R em torno de 75%, com tendências para um provável aumento dessa conversão de COT a partir de 150 min de operação, o que corrobora com o planejamento experimental. Este gráfico mostra a influência do peróxido de hidrogênio juntamente com um maior tempo de processo na etapa de mineralização, sendo este oxidante o principal gerador de radicais hidroxila que são formados, aumentando, consequentemente, o ataque destes radicais às moléculas orgânicas e quando não ocorre mais a formação adicional de •OH, atinge um limite máximo de conversão de COT.

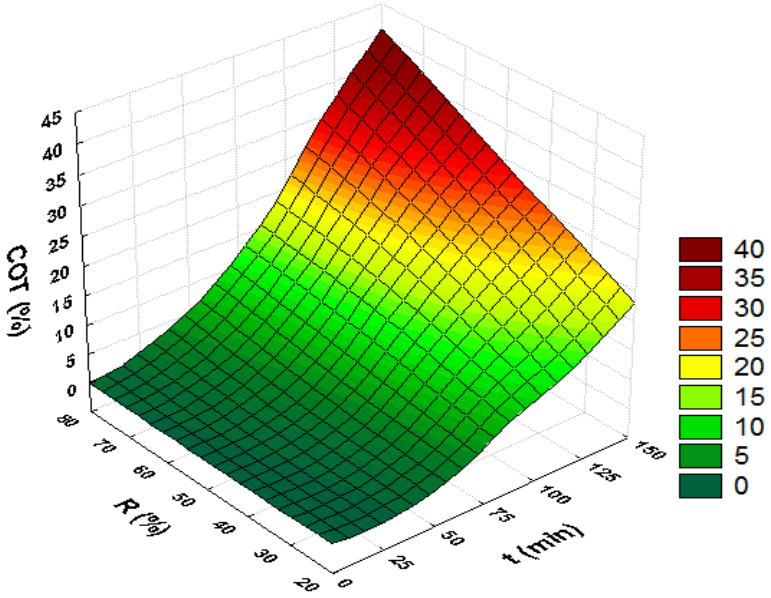


Figura 94: Superfície de resposta para a conversão de COT em função da razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio e do tempo.

A Figura 95 representa o gráfico de superfície de resposta a fim de simular o modelo da RNA, para a estimativa do perfil de velocidade durante a degradação do fenol em função do tempo e da concentração inicial de fenol. Nesta, é evidenciado que as maiores velocidades em torno de 11,5 $mg.L^{-1}.min^{-1}$ são obtidas na metade do processo em um intervalo que varia entre 60 e 120 min. Isso mostra claramente que ocorrem as duas etapas no processo reacional durante a degradação de fenol, sendo a primeira (etapa lenta) também chamada de período de indução dando início a degradação de fenol em até 60 min, seguida da segunda (etapa rápida) em até 120 min de processo, tempo necessário para que ocorra a completa degradação de fenol em quase 100%, onde a velocidade começa a ser reduzida, se estabilizando praticamente o perfil de velocidade temporal. Para as menores concentrações de fenol, é observada uma menor velocidade temporal quando comparado com as maiores concentrações, isso provavelmente teve a sua explicação relacionada com a quantidade de peróxido de hidrogênio que está representado logo a seguir na Figura 96. Pois para as maiores concentrações de fenol a quantidade de radicais hidroxila no meio reacional tende a ser maior, o que possibilita a maior velocidade de degradação nestes intervalos de tempo (60-120 min) para essas concentrações em torno de 1500 $mg.L^{-1}$.

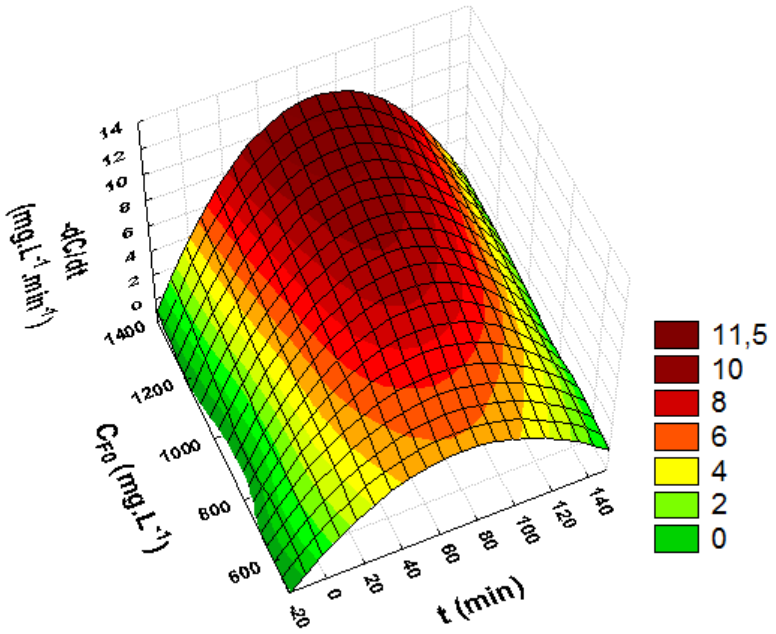


Figura 95: Superfície de resposta para a velocidade temporal da degradação de fenol em função da concentração inicial de fenol e do tempo.

A Figura 96 representa o gráfico de superfície de resposta a fim de simular o modelo da RNA, para a estimativa do perfil de velocidade durante a degradação do fenol em função do tempo e da razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio. Nesta, é evidenciada mais uma vez a importância do peróxido de hidrogênio no perfil de velocidade durante a etapa da degradação de fenol. Novamente, as maiores velocidades alcançadas em torno de 11,5 $mg.L^{-1}.min^{-1}$ são obtidas também na metade do processo em um intervalo que varia entre 60 a 120 min, mostrando nitidamente que formam as duas etapas (lenta e rápida) durante esta oxidação termoquímica do fenol em até 100% até que a velocidade começa a ser reduzida, se estabilizando o perfil de velocidade temporal. As maiores velocidades também são obtidas para R superior a 50%, o que confirma a presença de maiores quantidades de radicais hidroxila no meio reacional aumentando assim, a velocidade temporal, principalmente para um R em torno de 75% e que de certa forma pode ser comparado com a Figura 95.

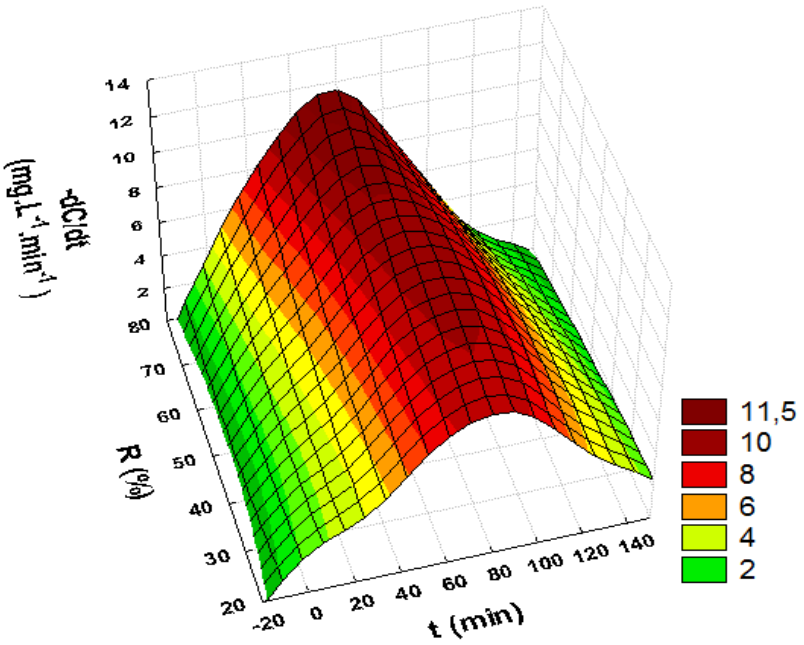


Figura 96: Superfície de resposta para a velocidade temporal da degradação de fenol em função da razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio e do tempo.

Capítulo 5:

Conclusões e Perspectivas

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1. CONCLUSÕES

5.1.1. Testes Preliminares da Primeira Etapa

A partir dos resultados experimentais obtidos na primeira etapa (preliminar) da pesquisa, quantificando os efeitos dos parâmetros operacionais: vazão de efluente líquido (100 e 170 $L.h^{-1}$), concentração inicial de fenol (500, 2000 e 3000 $mg.L^{-1}$) e taxa de reciclagem dos resíduos gasosos térmicos (0, 50 e 100%), sobre as capacidades de tratamento dos efluentes fenólicos pelo processo de oxidação termoquímica, usando o método DiCTT, desenvolvido na planta semi-industrial, com uma vazão de gás natural de 4 $m^3.h^{-1}$, excesso de ar de 40%, razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio de 50% e taxa de reciclagem dos gases de combustão de 50%, é possível concluir:

- *Efeito da vazão de efluente líquido*

- A elevação da vazão de efluente de 100 a 170 $L.h^{-1}$ influencia a curva de aquecimento do líquido, tornando mais rápida a obtenção da temperatura de estado estacionário no tanque de alimentação do efluente fenólico (Tanque 2);
- O perfil temporal de aquecimento da fase líquida evidencia duas etapas bem distintas, uma primeira, de aproximadamente 110 min, caracterizada por uma elevação rápida da temperatura e uma segunda apresentando uma taxa baixa de aumento da temperatura, independentemente do valor da vazão líquida usado;
- A evolução do pH permite também identificar duas etapas, confirmando as observações anteriores, a primeira também de aproximadamente 110 min, caracterizada por uma diminuição rápida do potencial hidrogeniônico em função do tempo, e a segunda mais lenta onde o perfil de decaimento temporal do pH é menos acentuado. Nãoé observada uma influência significativa da vazão de líquido na dinâmica de geração da acidez;

- A variação da vazão de efluente líquido, na faixa estudada, não afeta o perfil de degradação do fenol. A degradação do mesmo é quase completa após 180 min de operação, alcançando valores de 99,5% e 97,4% nas vazões de 100 e 170 $L.h^{-1}$, respectivamente;

- O aumento da vazão de líquido de 100 a 170 $L.h^{-1}$permie que a velocidade de mineralização do fenol seja mais rápida, porém sem interferir no valor final de 28% da conversão do COT após 210 min de operação do processo;

- As taxas de formação do catecol e da hidroquinona se tornam mais significativas após o período de indução, aproximadamente 110 min, tempo de período de indução, registrado previamente pelas curvas de evolução da temperatura do líquido, do pH do meio reacional, da degradação do fenol e da conversão do COT;

- As velocidades de formação e consumo do catecol e da hidroquinona são pouco afetadas pela variação da vazão do efluente líquido;

- As concentrações máximas da hidroquinona e catecol são alcançadas em tempos que coincidem com os das taxas máximas de consumo do fenol, identificadas por volta de 140 a 150 min. Logo em seguida, ocorre a redução da concentração destas duas espécies aromáticas;

- As concentrações do catecol sempre superam as da hidroquinona, devido o efeito mesômero de ataque preferencial na posição orto do anel aromático;

- A vazão da fase líquida de 170 $L.h^{-1}$ é adotada na execução de todos os ensaios posteriores visando uma operação da planta em condições de capacidades máximas de tratamento do fenol.

- *Efeito da concentração inicial de fenol*

- A concentração inicial de fenol não influencia a curva de aquecimento da fase líquida, alcançando uma temperatura final de aproximadamente 77°C;

- A elaboração das curvas temporais da evolução do pH evidenciam que para as concentrações iniciais de fenol de 2000 e 3000 $mg.L^{-1}$, o pH inicial apresenta valores baixos, 4 e 3, respectivamente, característicos de um meio reacional ácido,

enquanto para 500 $mg.L^{-1}$, o pH envolve um valor inicial de 8, caraterístico de uma meio reacional básico;

- O aumento da concentração inicial de fenol de 500 a 3000 $mg.L^{-1}$ não afeta a duração do período de indução, aproximadamente de 110 min, e após 130 min de operação não apresenta um efeito significativo sobre o perfil da degradação do fenol. Uma degradação do fenol ao redor de 99% é alcançada após tempo operacional de 180 min;

- A avaliação da conversão do COT mostra um leve aumento do mesmo com aumento da concentração inicial do fenol, atingindo valores de 27,5; 31,5 e 33,5% para concentração inicial do fenol de 500, 2000 e 3000 $mg.L^{-1}$, respectivamente, após um tempo operacional de 210 min;

- Os perfis temporais de evolução da concentração da hidroquinona e catecol confirmam o tempo de indução da reação, ao redor de 110 min, identificado previamente pela elaboração das curvas de degradação do fenol e da conversão do COT;

- Os valores máximos da concentração de hidroquinona e catecol formados, no tempo operacional de aproximadamente 140 min, coincidem sempre com a velocidade máxima de degradação do fenol e conversão do COT e as concentrações de catecol sempre superam as da hidroquinona, independentemente da concentração inicial do fenol;

- *Efeito da reciclagem dos gases de combustão*

- A elevação da taxa de reciclagem dos gases de combustão de 0 a 100% não apresenta um efeito significativo na elaboração do perfil de aquecimento da fase líquida. Pequenas diferenças de temperatura da fase líquida são observadas (inferiores a 5°C);

- A evolução do pH teve um comportamento diferenciado na avaliação da acidez do meio reacional à medida que se aumenta a abertura da válvula de reciclagem dos gases de combustão de 0 a 100%. Assim, observa-se um aumento leve do pH quando a abertura da válvula passa de 0 a 50% e um aumento acentuado quando a abertura da válvula passa de 50 a 100%;

- A degradação temporal do fenol, para diferentes aberturas da válvula de reciclagem dos resíduos térmicos gasosos, apresenta um perfil praticamente idêntico para as aberturas da válvula de 0 e 50% e fica acima em relação ao obtido com a abertura de 100%. Todavia, registram-se degradações do fenol praticamente iguais, em torno de 99%, após um tempo operacional de 200 min;

- A conversão temporal do COT aumenta com o aumento da abertura da válvula de 0 a 50%. Porém, alcança-se a mesma conversão do COT, de 30%, após 200 min de tempo operacional, independentemente do valor da taxa de reciclagem dos resíduos gasosos térmicos aplicados;

- A evolução dos perfis temporais de formação da hidroquinona e do catecol acompanha a evolução dos perfis temporais de degradação do fenol e conversão do TOC, para cada abertura da válvula estudada, 0, 50 e 100%;

- Concentrações máximas da hidroquinona e do catecol são obtidas em um tempo operacional de aproximadamente 140 min, para as aberturas de válvula de 0 e 50%, e aproximadamente de 180 min, para a abertura de válvula de 100%, e coincidem praticamente com o tempo de velocidade máxima de degradação do fenol e de conversão do COT. Após 140 min (para a abertura de válvula de 0 e 50%) e 180 min (para abertura de válvula de 100%), as concentrações tanto da hidroquinona quanto do catecol diminuem, permitindo assim a formação de outros compostos orgânicos que não sejam ácidos, pois o pH torna-se fixo no valor de 3.

5.1.2 Testes Preliminares da Segunda Etapa

Os estudos preliminares da segunda etapa deste trabalho foram iniciados com a validação da metodologia de detecção do fenol e de seus principais compostos de degradação, adotando a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência como técnica de análise (resultados representados no Apêndice II). Em seguida, foram realizados ensaios de oxidação temoquímica do fenol adotando os dois modos operacionais, MO1 e MO2. No final desta segunda etapa, foram desenvolvidos ensaios de oxidação do fenol para avaliação do efeito da razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio (R), mantendo-se fixos às demais variáveis do processo. Com os resultados obtidos, pode-se concluir:

- Comparação do MO1 com MO2

• Os perfis temporais de aquecimento da fase líquida apresentam a mesma tendência de elevação da temperatura até estabilização de aproximadamente 76^0C para os dois modos operatórios. Todavia, a estabilização da temperatura é mais rápida com aplicação do MO2, 100 min de tempo operacional, enquanto que, com o uso do MO1, esta é obtida em um tempo bem maior, 190 min;

• A elaboração dos perfis temporais de evolução do pH identifica as duas etapas reacionais: a primeira de diminuição lenta do pH ou período de indução de duração de aproximadamente 100 min para o MO1 e 60 min para o MO2, seguida da segunda com diminuição rápida do pH. No entanto, a partir de 180 min, o pH apresenta um valor constante de 3, independentemente do modo operatório usado;

• A elaboração dos perfis temporais de degradação do fenol para os dois modos operatórios confirma os tempos de duração do período de indução, 100 min para o MO1 e 60 min para o MO2. O modo operatório 2 permite reduzir o tempo do período de indução, favorecendo assim uma degradação completa mais rápida do fenol, 120 min para o MO2, enquanto com a aplicação do MO1 a degradação total do poluente aromático é obtida em um tempo operacional muito maior, 200 min;

• A elaboração dos perfis temporais de conversão do COT, para os dois modos operatórios, confirma os tempos de 100 min e 60 min do período de indução, para o MO1 e MO2, respectivamente. Com o MO2, uma conversão do COT ao redor de 35% é atingida em um tempo de 160 min, enquanto com o MO1, a mesma conversão é obtida em tempo maior, 190 min;

• A elaboração dos perfis temporais de evolução da concentração da hidroquina e do catecol, aplicando os MO1 e MO2, identifica, mais uma vez, o tempo de período de indução de 100 min para o MO1 e 60 min para o MO2, tempos que coincidem com a aparição destes intermediários de degradação do fenol em quantidades mensuráveis. Independentemente do modo operatório utilizado, as concentrações do catecol superam sempre as da hidroquinona, as concentrações máximas da hidroquinona e do catecol coincidem com a velocidade máxima de degradação do fenol e conversão do COT e as concentrações da hidroquinona e do catecol se reduzem e se estabilizam no final do processo;

• Para o MO1 e MO2, são identificados tempos de 150 min e 90 min, respectivamente para registro das concentrações máximas da hidroquinona e do catecol, coincidindo com os de obtenção da velocidade máxima de degradação do fenol e de conversão do COT.

- Efeito da razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio

• A elaboração dos perfis temporais da evolução do pH evidencia um efeito da razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio (R) não de grande significância na redução do potencial hidrogeniônico, porém pequenas diferenças nos valores absolutos do pH são observadas;

• A elaboração dos perfis temporais de degradação do fenol, para a razão R de 50, 75 e 100%, mostra que o aumento da razão R de 50 para 100% não afeta significativamente a taxa de degradação do fenol, sendo a quase total degradação do contaminante aromático obtida em 150 min de tempo operacional;

• A elaboração dos perfis temporais de conversão do COT evidencia para a razão R de 50 e 75%, um efeito, desta vez, significativo de R sobre a taxa de conversão do COT. Para R de 75%, é obtida uma conversão do COT de 48 e 55%, após um tempo operacional de 180 e 210min, respectivamente, podendo alcançar uma conversão maior ainda com aumento do tempo operacional. Todavia, com uso da razão R de 100%, uma mineralização somente de 40% é alcançada após 180 min de operação do processo. A razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio de 75% se revela como sendo a condição da obtenção da maior conversão do COT, nas condições operacionais estudadas;

• A elaboração dos perfis temporais de evolução da concentração da hidroquina, do catecol e da para-benzoquinona, para valores de R de 50, 75 e 100%, evidencia que, independentemente do valor da razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio, a duração do período de indução é de 30min, tempo a partir do qual a detecção dos intermediários se torna factível. Também é observado novamente que as concentrações máximas desses intermediários coincidem com a velocidade máxima de consumo do fenol identificada no tempo de 80 a 90 min, para todos os valores de R estudados. Também, após atingir as concentrações máximas, ocorre a

diminuição desses intermediários com estabilização de suas respectivas concentrações após degradação total do fenol.

5.1.3 Testes Experimentais da Terceira Etapa

A terceira etapa do presente trabalho de pesquisa procurou analisar os efeitos das variáveis operacionais vazão de gás natural (Q_{GN}), excesso de ar (E) e taxa de reciclagem dos resíduos gasosos térmicos (Q_{RG}) sobre as condições de aquecimento e de taxa de evaporação da fase líquida, operando com água pura, uma vazão do líquido de 170 $L.h^{-1}$ e o MO2. Foi utilizado um planejamento tipo fatorial (k) em dois níveis e três variáveis (2^3), a partir de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Com os resultados obtidos com a realização dos diferentes ensaios experimentais e utilização do software STATISTICA versão 8.0, é possível concluir:

- *Taxa de evaporação da fase líquida*

• Nos gráficos de superfícies de resposta e curvas de contorno são observadas no modelo matemático proposto que as condições ótimas para a obtenção de uma taxa de evaporação inferior a 12%, foram as seguintes: vazão de gás natural de 4 $m^3.h^{-1}$, excesso de ar de 10% e taxa de reciclagem dos gases de combustão de 100%;

- *Temperatura da fase líquida*

• Nos gráficos de superfícies de resposta e curvas de contorno foi observado no modelo matemático proposto que as condições ótimas para se obter uma temperatura do efluente líquido variando entre 7579^{0}C, com taxa de evaporação da água inferior a 12%, foram as seguintes: vazão de gás natural de 4 $m^3.h^{-1}$, excesso de ar de 10% e taxa de reciclagem dos gases de combustão de 100%;

5.1.4 Testes Experimentais da Quarta Etapa

A quarta etapa deste trabalho teve como objetivo a avaliação dos efeitos das variáveis operacionais concentração inicial de fenol (C_{F0}) e razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio (R), sobre as respostas degradação do fenol e conversão do COT, em condições ótimas de evaporação e da temperatura da fase líquida, previamente elaborados na terceira etapa (Q_{GN}= 4m^3.h^{-1}, E=10% e Q_{RG}=100%), adotando o MO2 e uma vazão do efluente fenólico (Q_L) de 170 L.h^{-1}. Foi utilizado um planejamento tipo fatorial completo (k) em três níveis e duas variáveis (3^2). Com os resultados obtidos com a realização dos diferentes ensaios experimentais e utilização do software STATISTICA versão 8.0, é possível concluir:

- *Efeito da razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio e da concentração inicial de fenol sobre a degradação do fenol*

• Nos gráficos de superfície de resposta e curva de contorno são observados que, o R superior a 50%, independente da concentração inicial de fenol variando de 500 à 1500 mg.L^{-1}, apresenta um maior valor de degradação de fenol (quase 100%) em 150 min de processo;

- Estudo do efeito da razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio e da concentração inicial de fenol sobre a conversão do COT

• Nos gráficos de superfície de resposta e curva de contorno são observados que, a redução da carga orgânica é maior para maiores valores de R, alcançando aproximadamente 40% de redução para R próximo de 75%, independentemente da concentração inicial de fenol variando entre 500 e 1500 mg.L^{-1}, em 150 min de processo;

5.1.5 Modelagem do processo via de redes neurais artificiais

- Teste de consistência dos dados gerados pela RNA para a taxa de evaporação e da temperatura da fase líquida (Terceira Etapa)

• O modelo proposto para a RNA com configuração (4:4:2), sendo 4 neurônios na entrada da rede, 4 neurônios na camada escondida e 2 neurônios na saída da rede, referente à taxa de evaporação e a temperatura da fase líquida apresenta um bom ajuste dos dados calculados, sendo estas as correlações lineares: treinamento (R^2= 98,78%), teste (R^2= 97,06%) e validação (R^2= 95,33%);

• É possível verificar nos resíduos para a taxa de evaporação e a temperatura da fase líquida que os dados não apresentam tendências de dispersões em relação ao eixo x (ponto zero), assim, o modelo das RNAs representa de forma satisfatória o comportamento do processo dentro do domínio analisado;

• Nos gráficos de superfície de resposta analisados para a taxa de evaporação da fase líquida, é observado o efeito significativo que o tempo do processo apresenta sobre esses três fatores (vazão de gás natural, excesso de ar e taxa de reciclagem dos gases de combustão), e que para: Q_{GN} de 4 $m^3.h^{-1}$, E de 10% e Q_{RG} de 100%, mesmo em 150 min de processo, ainda é alcançada uma taxa de evaporação inferior a 12%;

• Nos gráficos de superfície de resposta avaliados para a temperatura da fase aquosa, é analisado que a variação da temperatura em torno de 74^0C em um tempo operacional de até 150 min para uma variação de taxa de evaporação, inferior a 12%, mantém o processo nas condições ótimas: Q_{GN} de 4 $m^3.h^{-1}$, E de 10% e Q_{RG} de 100%.

- Teste de consistência dos dados gerados pela primeira RNA para a degradação do fenol e conversão do COT e pela segunda RNA para o perfil de velocidade temporal de degradação do fenol (Quarta Etapa)

• Na primeira RNA com configuração (3:6:2) o modelo apresenta um bom ajuste para todos os dados calculados (degradação de fenol e conversão do COT), sendo estas as correlações lineares: treinamento (R^2= 99,16%), teste (R^2= 99,32%) e validação (R^2= 99,58%). Na segunda RNA com configuração (3:4:1) o modelo também mostra-se satisfatório com um bom ajuste para todos os dados calculados (velocidade temporal da degradação do fenol), sendo estas as correlações lineares: treinamento (R^2= 97,62%), teste (R^2= 97,10%) e validação (R^2= 97,15%);

• Para os resíduos referentes à degradação de fenol (primeira RNA), percebe-se um pouco mais de dispersão (principalmente para o treinamento, teste e validação) em relação ao eixo x quando comparado com os resíduos referentes à conversão do COT (primeira RNA) e da velocidade temporal de degradação do fenol (segunda RNA), no entanto, estes resultados referentes as duas RNAs ainda são satisfatórios, tendo em vista que as correlações lineares são superiores a 97% e a maior parte dos dados ainda se encontram próximos do ponto zero;

• Para a primeira RNA, é observado que independente da concentração inicial de fenol (500 a 1500 $mg.L^{-1}$) e do R (50 a 75%), em 150 min total de processo, todo o fenol é consumido em quase 100%. Já a mineralização de fenol é de quase 40% nas concentrações menores (próximos de 500 $mg.L^{-1}$), enquanto que, para as maiores concentrações (1000 e 1500 $mg.L^{-1}$) essa conversão alcança um valor em torno de 30%. A maior conversão de COT de quase 40% é alcançada em 150 min para o R próximo de 75%, com tendências para um provável aumento dessa conversão a partir de 150 min de operação;

• Para a segunda RNA, as maiores velocidades em torno de 11,5 $mg.L^{-1}.min^{-1}$ são obtidas entre 60 a 120 min nas concentrações de fenol em torno de 1500 $mg.L^{-1}$ e R superior a 50% (preferencialmente próximo de 75%) o que comprova a ocorrência das duas etapas (lenta e rápida) no processo reacional durante a degradação de fenol, até que a velocidade começa a ser reduzida, se estabilizando praticamente o

perfil de velocidade temporal. Para as menores concentrações de fenol (500 $mg.L^{-1}$), é observada uma menor velocidade temporal quando comparado com as maiores concentrações.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando melhorar as capacidades do Processo DiCTT no tratamento dos efluentes líquidos orgânicos operando em condições ótimas identificadas neste trabalho de pesquisa (Q_{GN} de 4 $m^3.h^{-1}$, E de 10%, Q_{RG} de 100% e R=75%), propõe-se para futuros trabalhos:

- Realizar testes no tratamento de efluentes sintéticos com catalisadores heterogêneos impregnados dentro da ranhura do reator, com uso de TiO_2 por exemplo, ou/e com catalisadores homogêneos adicionados nos efluentes líquidos, com o emprego de sais de Fe, Cu, Ag e Co por exemplo, a fim de melhorar as taxas de degradação dos compostos orgânicos e da conversão do carbono orgânico total;
- Aumentar o número de ranhuras no reator, procurando aumentar a superfície e tempo de contato entre a fase gasosa e efluente líquido;
- Efetivar o modo operatório 2 (MO2) instalando um sistema de aquecimento com controle da temperatura do efluente líquido presente no tanque de alimentação (Tanque 2);
- Analisar o efeito sinergético na presença de outros compostos orgânicos (iso-propanol e cresol por exemplo) sobre a degradação do fenol e a redução do teor de carbono orgânico Total no efluente líquido;
- Avaliar o efeito de maiores vazões volumétricas da fase líquida orgânica através de uma bomba de deslocamento positivo de maior capacidade;
- Identificar os intermediários refratários (ácidos e aromáticos) com uso da Cromatografia em fase Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e da Cromatografia em fase Gasosa (CG);

- Quantificar os teores de CO_2 presentes na fase gasosa de combustão com intuito de completar os balanços de massa sobre o carbono envolvido no processo;
- Tratar de efluentes líquidos reais de refinarias de petróleo e de plantas de processos químicos e petroquímicos;
- Abordar estudos de tratamentos secundários usando o método biológico, por exemplo, aplicado tanto em efluentes sintéticos (contendo somente o poluente fenol) quanto em efluentes reais de refinarias de petróleo, sendo estes residuais do tratamento primário pelo processo DiCTT;
- Realizar a simulação de outras variáveis de saída do processo de oxidação termoquímica dos compostos orgânicos usando sempre as Redes Neurais Artificiais (RNAs);
- Aplicar a Fluído Dinâmica Computacional (CFD) para modelagem numérica da transferência de massa e calor entre a fase gasosa e o efluente líquido;
- Efetuar a simulação de vários parâmetros do processo de oxidação termoquímica dos compostos orgânicos com elaboração da cinética das reações envolvidas utilizando o software CHEMKIN.

Capítulo 6:

Referências

REFERÊNCIAS

AL-MONANI, Fares. **Combination of photo-oxidation processes with biological treatment**. Tesis Doctorado. Barcelona, 2003. 371p.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for phenol**. Update. Atlanta, GA, 2006. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp115.pdf>. Acesso em: 10 set. 2010, 16:45:12.

ARAÚJO, Mirella C. S. **Cinética experimental e resistências difusionais na oxidação úmida de compostos fenólicos utilizando catalisadores metálicos.** Dissertação de Mestrado. Natal, RN: UFRN, 2003. 100 p.

ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H_2O_2/UV. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n.01, p 11-14, 2006.

AZIZ, J. A.; TELBULT, T. H. Y. Significance of COD, BOD and TOC correlations in kinetic models of biological oxidation. **Water Research**. Great Britain, v. 14. p. 319-324, 1979.

BARBETA, Pedro A.; REIS, Marcelo M.; BORNIA, Antônio C. **Estatística para cursos de engenharia e informática**. 3 ed. São Paulo: Editora Atlas, 2010. 410p.

BARBOSA, F. M.; VECCHIA, D. D.; PEREIRA, A. V.; STULZER, H. K.; SILVA, M. A. S. Desenvolvimento e validação de um método analítico simples e rápido por espectroscopia UV para quantificação de aciclovir em matrizes hidrofílicas de liberação prolongada. **Química Nova**, v. 33, n. 03, p. 747 – 749, 2010.

BARRAULT, J.; ABDELLAOUI, M.; BOUCHOULE, C.; MAJESTE, A.; TATIBOUET, J. M.; LOULOUDI, A.; PAPAYANNAKOS, N.; GANGAS, N. H. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al–Fe) pillared clays. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 27, p. 225–230, 2000.

BARROS NETO, Benício; SCARMINIO, Ieda S.; BRUNS, Roy E. **Como fazer experimentos**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414p.

BAUKAL Jr., Charles E.; SCHWARTZ, Robert E. **The john zink combustion handbook**. Oklahoma: CRC press, 2001. 750p.

BHARGAVA, K. S.; TARDIO, J.; PRASAD, J.; FOGER, K.; AKOLEKAR, B. D.; GROCOTT, C. S. Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 1221-1258, 2006.

BENALI, M.; HUGRON, I.; MORIN, M.; GUY, E. C. A novel gas technology for treatment of hardazous aqueous waste streams. In:Symposium on Energy Engineering, 2000, Hong Kong, China.

BENALI, M.; GUY, C. Thermochemical oxidation of phenolic-laden liquid effluent models. **Journal of Environmental Engineering Science**, v. 6, p. 543-552, 2007.

BIGDA, R. J. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. **Chemical Engineering Progress**, v.12, p. 62–66, 1995.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building. New York: Wiley, 1978, 357p.

BURBANO, A. A.; DIONYSIOU, D. D.; SUIDAN, M. T.; RICHARDSON, T. L. Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent. **Water Research**, v. 39, p. 107–118, 2005.

BUSCA, G.; BERARDINELLI, S.; RESINI, C.; ARRIGHI, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. **Journal of Hazardous materials**, v. 160, p. 265-288, 2008.

BRAGA, Antônio de P.; CARVALHO, André P. L. F.; LUDERMIR, T. B. **Redes neurais artificiais: teoria e aplicações**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 226p.

BRANDÃO, Y. B.; TEODOSIO, J. R.; SILVA, A. V. V.; OLIVEIRA, J. G. C.; BISPO, A. M.; VASCONCELOS, W. E.; BENACHOUR, M. Processo de Oxidação Termoquímica DiCTT: Aplicação no Tratamento de Efluentes Líquidos Fenólicos e Modelagem via Redes Neurais Artificiais. In: VI Encontro sobre aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, 2011, Rio de Janeiro, RJ. **Resumos expandidos**. Rio de Janeiro, RJ: EPOA, 2011.

BRANDÃO, Y.; TEODOSIO, J.; BENACHOUR, M.; OLIVEIRA, J.; MARINHO, I.; FIGUEIRÊDO, F.; ANSELMO-FILHO, P. Estudo do efeito do excesso de ar e da potência dissipada do queimador sobre as capacidades do processo DiCTT no tratamento de efluentes líquidos fenólicos. **Revista Iberoamericana Sistemática-Cibernética & Informática***,* v. 7, p. 1 – 9, 2010.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. Resolução n° 16, de 17 de junho de 2008. Agência Nacional do Petróleo (ANP), Brasília, DF, 2008.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução n^0 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n^0 2914, de 12 de dezembro de 2011. Normas e padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano. Ministério da Saúde (MS), Brasília, DF, 2011.

BRITTO, J. M.; OLIVEIRA, S. B.; RABELO, D.; RANGEL, M. C. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol from industrial wastewater on activated carbon. **Catalysis Today**, v. 133–135, p. 582–587, 2008.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n.1, 2008.

CARDEÑA, Úrsula M. J. **Tratamento de efluentes aquosos contendo clorofenóis por meio de processo oxidativo avançado foto-fenton.** Dissertação de Mestrado. São Carlos, SP: Universidade de São Paulo, 2009. 107p.

CHAPARRO, A. T. R. **Tratamento de efluentes de branqueamento de polpa celulósica em reator anaeróbio seguido de processo oxidativo avançado.** Tese de Doutorado. São Carlos, SP: Universidade de São Paulo, 2010. 248p.

CHAUZY, J.; MARTIN, J. C.; CRETENOT, D.; ROSIERE, J. P. Wet air oxidation of municipal sludge: Return Experience of the North Brussels Waste Water Treatment Plant. **Water Practice & Technology**. v. 5, n 1, doi: 10.2166/WPT.2010.003, 2010.

CHAVES, Aníger T. C. A. **Otimização do processo de biodiesel etílico do óleo de girassol (Hellianthus annus) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR).** Dissertação de Mestrado. João Pessoa, PB: UFPB, 2008.

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

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

COPERGÁS. Companhia Pernambucana de Gás. 2009. Disponível em: <http://www.copergas.com.br/site/ctudoconteudo. asp?idsecao= 4>. Acesso em: 03 abr. 2009, 14:36:20.

DAMKOHLER, G. Jahrb. Deut. Luftfartforsch Z. Eletrochemical. English Transation, NACA Tech Menmo 1112, 1940. p. 601.

DELVIN, H. R.; HARRIS, I. J. Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 23, p. 387-392, 1984.

EMANUEL, Nikolai M.; DENISOV, Evgeniĭ, T.; Maĭzus, Zinaida K. **Liquid-Phase Oxidation of Hydrocarbons**. Plenum Press. New York, 1967. 350p.

EDWARD, T. U. Total organic carbon analyzers as tools for measuring carbonaceous matter in natural waters. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 3, p. 102-112, 2001.

EPA. **Environmental Protection Agency.** Toxicological review of phenol. Disponível em: <http://www.epa.gov/IRIS/toxreviews/0088-tr.pdf>. Acesso em: 29 out. 2011, 15:43:21.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the American Chemical Society**. v. 65, p. 889-910, 1894.

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

GALDAMEZ, E. V. C.; CARPINETTI, L. C. R. Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos no processo de fabricação de produtos plásticos. **Gestão e Produção**, São Carlos-SP, v. 11, n. 01, p. 121-134, 2004.

GIROTO, J. A.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; NASCIMENTO, C. A. O.; GUARDANI, R. Photo-Fenton removal of water-soluble polymers. **Chemical Engineering and Processing**, v. 47, p. 2361–2369, 2008.

GHISELLI, Gislaine. Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados. Dissertação de Mestrado. Campinas, SP: UNICAMP, 2002.

GUERRA, R. Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. **Chemosphere**, v. 44, n. 08, p. 1737-1747, 2001.

GOGATE, P. Treatment of wastewater streams containing phenolics compounds using hybrid techniques based on cavitation: A review of the current status and the way forward. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, n. 01, p. 1 – 15, 2008.

GOPALAN, S.; SAVAGE, P. Reaction mechanism for phenol oxidation in supercritical water. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 12646–12652, 1994.

HACKBART, Luciana M. Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Contendo Fenol-Água-Solvente: Obtenção e Modelagem Termodinâmica. Dissertação de Mestrado. Curitiba, PR: UFPR, 2007.

HAYKIN, Simon. **Redes neurais: princípios e prática**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2001. 900p.

HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J. C.; OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, L. F. V. A utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente. Química - **Boletim SPQ**, Lisboa, n. 79, p.16-20, 2000.

HILSDORF, Jorge W.; BARROS, Newton D.; TASSINARI, Celso A.; COSTA, Isolda. 2004. **Química Tecnológica**. 6. Ed. São Paulo: Thomson Learning. v. 3-16, p. 175-185, 2004. 267p.

HOWARD, R. D.; HARRIS, I. J. Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 23. p. 387-392, 1984.

HORWITZ, W.; ALBERT, R. The Horwitz ratio (HorRat): a useful index of method performance with respect to precision. **Journal of AOAC International**, v. 89, n. 04, 2006.

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

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Rio de Janeiro, RJ). Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. DOQ-CGCRE-008, 03 fev. 2010.

JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. Processos Oxidativos Avançados-Conceitos Teóricos. **Caderno Temático: Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos**. v. 01. Campinas, 2004. 83p.

JOSCHEK, H. I.; MILLER, S. I. Photocleavage of phenol, cresols and dihydroxybenzenes. **Journal of the American Chemical Society**. v. 88, p. 3272-3281, 1966.

JOSÉ, Humberto J., **Combustão e Combustíveis: apostila química tecnológica geral**, 2004. 45p.

JUANG, L-C.; TSENG, D-H.; YANG, S-C. Treatment of petrochemical wastewater by UV/H_2O_2 photodecomposed system. **Water Science Technology**, v. 12, n. 36, p. 357-365, 1997.

KHAYET, M.; COJOCARU, C. Artificial neural network modeling and optimization of desalination by air gap membrane distillation. **Separation and Purification Technology**, v. 86, p. 171-182, 2012.

KOJIMA, T.; NISHIJIMA, K.; MATSUKATA, M. Removal and recovery of phenol from FCC effluent. **Journal of Membrane Science**, Tokio-Japan, v. 102, p. 43-47, 1995.

KONG, S. H.; WATTS, J. R.; CHOI, J. H. 1998. Treatment of Petroleum Contamined Soils using iron mineral Catalysed Hydrogen Peroxide. **Chemosphere**, v. 37, p. 1473-1482, 1998.

KOLACZKOWSKI, S. T.; BELTRAN, F. J.; MCLURGH, D. B.; RIVAS, F. J. 1997. Wet Air Oxidation of Phenol: Factors that May Influence Global Kinetics. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 75, p. 257-265, 1997.

LANÇAS, F. M. Cromatografia líquida moderna e a espectrometria de massa: finalmente “compatíveis”?. **Scientia Chromatographica**, v. 01, n. 02, p. 35 – 61, 2009.

LÁSZLÓ, K.; BÓTA, A.; NAGY, L. G. Characterization of activated carbons from waste materials by adsorption from aqueous solutions. **Carbon**, Great Britain, v. 35, n. 5, p. 593 – 598, 1997.

LEITE, F. **Validação em análise química**. 5 ed. Campinas, SP: Editora átomo, 2008. 357p.

LI, L.; CHEN,P.; GLKOYNA, E. F. Generalized kinetic model for wet oxidation of orgânic compounds. **AIChE Journal**, v.11, n 37, p. 1687-1697, 1991.

LIMA FILHO, Hilário Jorge B. Tratamento dos resíduos de gesso da construção e da demolição-RCD para a produção de gessp beta reciclado. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2010.

LIN, S. H.; HO, S. J.; CALL, L. Kinetic and performance characteristics of wet air oxidation of high-concentration wastewater. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Taiwan, v. 35, p. 307-314, 1996.

LIPCZNSKA-KOCHANY, E. Degradation of aqueous nitrophenols and nitrobenzene by means of the fenton reaction. **Chemosphere**, v. 22, Issues 5-6, p. 529-536, 1991.

LUDWIG Jr., Oswald; MONTGOMERY, Eduardo. Redes Neurais: Fundamentos e aplicações com programas em C. Rio de Janeiro: Editora Ciências Moderna, 2007. 125p.

LUNA, Airton José. Estudo cinético da oxidação úmida catalítica do fenol em um reator a leito de lama. Dissertação de Mestrado. Natal, RN: UFRN, 2000.

MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum**, v. 23, n. 06, p. 1537 - 1546, 2001.

MARMITTI, S.; PIROTTA, L. V.; STÜLP, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H_2O_2 a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. Química Nova, São Paulo-SP, v. 33, n. 02, p. 384-388, 2010.

MATTOS, I. L.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio e determinação. **Química Nova**, Lajeado – RS, v. 03. **26:** 373-380, 2003.

MENDES, G.; BELLATO, C. R.; NETO, J. O. M. Fotocatálise heterogênea com TiO_2 para oxidação de arsênio e sua remoção de águas por coprecipitação com sulfato férrico. **Química Nova**, São Paulo-SP, v. 32, n. 06, p. 1471-1476, 2009.

MISHRA, V. S.; MAHAJANI, V. V.; JOSHI, J. B. Wet air oxidation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 2-48, 1995.

MONTGOMERY, D. C.; BETTENCOURT Jr, V. M. **Multiple response surface methods in computer simulation. Simulation, v.** 29, n. 04, p. 113 – 121, 1977.

NAPOLEÃO, Daniella C. Avaliação e tratamento dos contaminantes emergentes (ácido acetilsalicílico, diclofenaco e paracetamol) utilizando processos oxidativos avançados. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2011.

NASCIMENTO, C. A. O.; GIUDICI, R. Neural Network Based Approach for Optimization Applied to an Industrial Nylon-6,6 Polymerization Process. **Computers and Chemical Engineering**, São Paulo, v. 22, p. S595 – S600, 1998.

NASCIMENTO, C. A. O.; GIUDICI, R.; GUARDANI, R. Neural Network Based Approach for Optimization of Industrial Chemical Processes. **Computers and Chemical Engineering**, São Paulo, v. 24, p. 2303 – 2314, 2000.

OCHOA, G. F.; SANTOS, A. **Oxidacion catalítica de compuestos fenólicos em águas residuales**. Disponível em: < http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/B2-275.pdf>. Acesso em: 29 maio 2006, 14:56:35.

OLIVEIRA, E. C. Comparação das diferentes técnicas para a exclusão de “outliers”. In: Congresso da Qualidade em Metrologia, 2008, São Paulo, SP. **Trabalho completo**. São Paulo: ENQUALAB, 2008. p. CD ROM

Oliveira, Julierme G. C. Estudo teórico-computacional por via CFD e experimental da combustão do gás natural para tratamento de efluentes orgânicos líquidos aplicando a nova tecnologia DICTT. Dissertação de Mestrado. Recife – PE: UFPE, 2009.

OLIVEIRA, E. C.; AGUIAR, P. F. Validação da metodologia da avaliação de incerteza em curvas de calibração melhor ajustadas por polinômios de segundo grau. **Química Nova**, v. 32, n. 06, p. 1571 – 1575, 2009.

OPPENLÄNDER, Thomas. **Photochemical purification of water and air – Advanced Oxidation Processes (AOPs): principles, reaction mechanisms, reactor concepts**. Wiley-VCH: Weinheim, 2003. 368p.

OTOMO, Juliana I. Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de hormônios, considerados disruptores endócrinos, nas águas destinadas ao abastecimento público na região do rio Paraíba do Sul, SP. Dissertação de Mestrado. São Paulo, SP: IPEN/USP, 2010.

PASCHOAL, J. A.; RATH, S.; AIROLDI, F. P. S.; REYES, F. G. R. Validação de métodos cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos. **Química Nova**, v. 31, n. 05, 2008.

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, Issue 4, p. 219-256, 2004.

PERCHERANCIER, J. P., CHAPELON, R., POUYET, B. Semiconductor-Sensitized Photodegradation of Pesticides in water: **The case of carbetamide. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, France, v. 87, Issue 3, p. 261-266, 1995.

PERNYESZI, T.; DÉKÁNY, I. Photocatalytic degration of hydrocarbons by bentotinte and TiO_2 in aqueous suspensions containing surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 230**,** p. 191-199, 2004.

PINTAR, A.; LEVEC, J. Catalytic liquid-phase oxidation of refractory organics in waste water. **Chemical Engineering Science**. v. 47, Issues 9-11, p. 2395-2400, 1992.

PIMENTEL, M. F.; GALVÃO, R. Q. H.; ARAÚJO, M. C. U. Recomendações para calibração em química analítica parte 2. Calibração Multianalito #. Química Nova, v. 31, n. 02, p. 462 – 467, 2008.

RAIMUNDO, Cassiana Carolina M. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da Bacia do Rio Atibaia. Dissertação de Mestrado. Campinas, SP: UNICAMP, 2007.

RAMOS, Bruno. Aplicação de modelagem molecular em engenharia química: investigação do mecanismo de degradação do fenol em processos oxidativos avançados. Dissertação Mestrado. São Paulo, SP: USP, 2009.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. Química Nova, v. 27, n. 05, p. 771 – 780, 2004.

RIBEIRO, F. A. L.; FERREIRA, M. M. C.; MORANO, S. C.; SILVA, L. R.; SCHNEIDER, R. P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v. 31, n. 01, p. 164-171, 2008.

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

RIVAS, F. J.; KOLACZKOWSKI, S. T.; BELTRAN, F. J.; MCLURGH, D. B. Hydrogen peroxide promoted wet air oxidation of phenol: influence of operation conditions and homogeneous metal catalysts. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, Issue 5, p. 390-398, 1999.

RODRIGUEZ, M. L.; TIMOKHIN, V. I.; CONTRERAS, S.; CHAMARRO, E.; ESPUGLAS, S. Rate equation for the degradation of nitrobenzene by ‘Fenton-like” reagent. Advances in Environmental Research, v. 7, Issue 2, p. 583-595, 2003.

RODRIGUES, Maria I.; IEMMA, Antônio F. **Planejamento de experimentos & otimização de processos**. 2ª ed. Campinas: Casa o Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009. 358p.

RODRIGUES, G. D.; SILVA, L. H. M.; SILVA, M. C. H. Alternativas verdes para o preparo de amostra e determinação de poluentes fenólicos em água. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 06, p. 1370-1378, 2010.

SCHULER, A. Cromatografia a gás e a líquido. 8 ed. Universidade Federal de Pernambuco. DQE. 2004.

SALAZAR, R. F. S.; ISÁRIO FILHO, H. J. Aplicação de processo oxidativo avançado baseado em fotocatálise heterogênea (TiO_2/UV_{solar}) para o pré-tratamento de afluente lácteo. **AUGMDOMUS**, v. 1, 2009.

SILVA, João Gilberto C. Estatística experimental: planejamento de experimentos, Pelotas, RS: UFPEL, 2007. 511p.

SOLEYMANI, A. R.; SAIENA, J.; BAYATB, H. Artificial neural networks developed for prediction of dye decolorization efficiency with UV/$K_2S_2O_8$ process. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, p. 29-35, 2011.

STASINAKIS, A.S. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wasterwater treatment – A mini review. **Global Nest Journal**, v. 10, n. 03, p. 376-385, 2008.

STEPNOWSKI, P.; SIEDLECKA, E. M.; BEHREND, P.; JASTORFF, B. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. **Water Research**, v. 36, Issue 9, p. 2167–2172, 2002.

SUAREZ-OJEDA, M. E.; CARRERA, J.; METCALFE, I. S.; FONT, J. Wet Air oxidation (WAO) as a precursor to biological treatment of substituted phenols: Refractory Nature of the WAO intermediates. **Chemical Engineering Journal,** v. 8**,** 2008.

TATIBOUET, J.-M.; GUERLOUA, E.; FOURNIER, J. Catalytic oxidation of phenol by hydrogen peroxide over a pillared clay containing iron. Active species and pH effect. **Topics in Catalysis**, v. 33, p. 225–232, 2005.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. 2004. Caderno Temático: Processos Oxidativos Avançados. Conceitos teóricos, Campinas-SP, v. 03, 2004. 83p.

TEODOSIO, Jailson R. Estudo e otimização das condições operacionais do processo de oxidação termoquímica DiCTT no tratamento de efluentes líquidos fenólicos numa planta semi-industrial. Dissertação de Mestrado. Recife – PE: UFPE, 2010.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of method of analysis. **IUPAC Technical Report. Pure Appl. Chem.**, v. 72, n. 05, p. 835 – 855, 2002.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A.; LEAL, E. S. Degradação de BTXS via processos oxidativos avançados. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, p. 61- 64, 2005.

TOR, A.; CENGELOGLU, Y.; AYDIN, M. E.; ERSOZ, M. 2006. Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 300, Issue 2, p. 498-503, 2006.

TUFANO, V. A multi-step kinetic model for phenol oxidation in hight pressure water. Chemical Engineering & Technology, v. 16, Issue 3, p.186 – 190, 1993.

TURNS, Stephen R. An introduction to combustion: concepts and applications. 3 ed. Editora McGraw-Hill, 1996. 732p.

US EPA. United States Environmental Protecy Agency. 1987.v. 52. 131 vols., Washington, DC.

VAIDYA, P. D.; MAHAJANI, V. V. Insight into sub-critical wet oxidation of phenol. Advances in Environmental Research, v. 6, Issue 4, p. 429-439, 2002.

VEERESH, G. S.; KUMAR, P.; MEHROTRA, I. Treatment of phenol and cresols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: a review. **Water Research**, v. 39, Issue 01, p. 154–170, 2005.

WANKAT, P.C. Rate-controlled separations. **Elsevier Science Publishing Co.**, London, p. 515-542, 1988.

WANG, J.; WANG, X.; LI, G.; GUO, P.; LUO, Z. Degradation of EDTA in aqueous solution by using ozonolysis and ozonolysis combined with sonolysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, Issues 1-3, p. 333-338, 2010.

WEICZOREK, A.; ANGELIS, D. F.; FURLAN, L. T.; CORRÊA Jr., B. Melhoria na qualidade da água pela implantação de um novo sistema de tratamento de efluente industrial na refinaria REPLAN/Petrobrás. **Holos Environmental**. v. 5, n. 01, p. 26-36, 2005.

XIAOLIAN, H.; XIFENG, W.; YUNXIAO, B.; BOZHI, R. A comparative study of UV-Fenton, UV-H2O2 and Fenton reaction treatment of landfill leachate. **Environmental Technology**, v. 32, Issue 9, p. 945-951, 2011.

ZHOU, G. M.; FANG, H. P. Co-degradation of phenol and m-cresol in a UASB reactor. **Bioresource Technology**, v. 61, Issue 1, p. 47-52, 1997.

Capítulo 7:

Apêndices

Apêndice I

No presente anexo, constam as tabelas referentes à especificação completa dos equipamentos utilizados na instalação experimental DiCTT para o processo de oxidação termoquímica e a descrição dos ensaios realizados no reator de escala semi-industrial desta instalação, conforme mostram as Tabela A1.

Tabela A1: Descrição técnica dos equipamentos da instalação experimental do sistema de DiCTT desenvolvido pelo LPC.

Referência	**Equipamento**	**Especificação**
BLOWER	Ventilador axial com rotor de diâmetro de 450 mm.	Fornecer ar de combustão para o reator.
BOMBA 1	Bomba de deslocamento positivo tipo parafuso com pressão máxima de operação de 12 bar e potência do motor de 1,75 cv.	Alimentar o reator com solução contendo fenol.
BOMBA 2	Bomba centrífuga.	Recircular a solução no Tanque 2.
BOMBA 3	Bomba centrífuga	Recircular a solução no Tanque 1 e alimentar o Tanque 2.
DRENO	Válvula esfera de acionamento manual	Expurgar a solução para um tanque de armazenamento apropriado.
Marcador	**Descrição**	**Função**
FILTRO 1[a]	Filtro de carvão ativado para água potável.	Filtrar a água empregada no preparo da solução.
FILTRO	Filtro de tela para água potável.	Evitar que sólidos sejam aspirados pela bomba centrífuga.
RET[a]	Válvula de retenção leve, acionada por solenóide.	Segurança do sistema em caso de pane.
FT01	Pressostato	Indicar a pressão do ar de combustão.

Continua na próxima página...

Marcador	Descrição	Função
FT02	Pressostato	Indicar a pressão do combustível.
FT03	Pressostato	Indicar a pressão da solução de fenol.
HV10	Válvula esfera de acionamento manual	Possibilitar o uso reator com os Tanques 1 e 2 para o retorno da solução.
HV30	Válvula esfera de acionamento manual.	Bloquear a aspiração da Bomba 1.
HV31	Válvula esfera de acionamento manual.	Bloquear o recalque da Bomba 1.
LI01	Indicador de nível ultrasônico.	Indicar e controlar o nível do Tanque 1.
LI02	Indicador de nível ultrasônico.	Indicar e controlar o nível do Tanque 2.
MFC01[a]	Controlador de vazão mássica para ar de combustão.	Controlar a vazão de ar de combustão.
MFC02[a]	Controlador de vazão mássica para combustível.	Controlar a vazão de combustível para o reator.
MISTURADOR	Agitador de pás fixas, com acionamento motorizado de potência de 0,33 cv e velocidade controlada.	Agitar a solução utilizada nos experimentos, durante o seu preparo.
MV02	Válvula esfera de acionamento automático.	Controlar a vazão da solução para o reator.
MV03	Válvula esfera de acionamento automático.	Controlar a vazão dos gases de combustão para o condensador.
MV04	Válvula esfera de acionamento automático.	Controlar a vazão de recirculação da solução no Tanque 2.
MV06	Válvula esfera de acionamento automático.	Controlar a aspiração da Bomba 3.
MV07	Válvula esfera de acionamento automático.	Controlar a vazão de recirculação da solução no Tanque 1.
MV08	Válvula esfera de acionamento automático.	Controlar a vazão da solução para o Tanque 2.
MV11	Válvula esfera de acionamento automático.	Permitir a drenagem da solução em caso de emergência.

Continua na próxima página...

Marcador	Descrição	Função
MV12	Válvula esfera de acionamento automático.	Permitir a transferência da solução do Tanque 1 para o Tanque 2.
MV20	Válvula esfera de acionamento automático.	Controlar a vazão dos gases de combustão para o Tanque 2.
MV22	Válvula gaveta de acionamento Automático.	Controlar a vazão dos gases de combustão para o reator.
MV23	Válvula gaveta de acionamento automático.	Controlar a vazão dos gases de combustão para a chaminé.
MV24	Válvula esfera de acionamento automático.	Controlar a vazão de ar de combustão.
MV25	Válvula esfera de acionamento automático.	Controlar a vazão de combustível para o queimador.
PT01	Pressostato.	Indicar a pressão da solução de fenol, acionando o sistema de segurança se for preciso.
PT02	Pressostato.	Indicar a pressão dos gases de combustão, acionando o sistema de segurança se for preciso.
ROT01[a]	Rotâmetro de acrílico graduado, com calibração de 10-100 nm^3/h.	Indicar a vazão de ar de combustão.
ROT02[a]	Rotâmetro de acrílico graduado, com calibração de 0.9-12 nm^3/h.	Indicar a vazão de gás natural para o reator.
ROT03	Rotâmetro de acrílico graduado, com calibração de 0-18 lpm.	Indicar a vazão de água para o condensador.
SAMPLE[a]	Válvula esfera de acionamento manual.	Permitir a coleta da solução de fenol e/ou gases de combustão.
SV04	Válvula de retenção leve acionada por solenóide.	Interromper a operação do sistema caso haja uma emergência.
TT01	Termopar tipo K com porta para pressões elevadas.	Indicar a temperatura da solução de fenol.
TT02	Termopar tipo K com porta para pressões elevadas.	Indicar a temperatura do retorno da solução de fenol.
TT03	Termopar tipo K com porta para pressões elevadas.	Indicar a temperatura no Tanque 2.

Continua na próxima página...

Marcador	Descrição	Função
TT07	Termopar tipo K com porta para pressões elevadas.	Indicar a temperatura da mistura dos gases de combustão e solução de fenol na saída do reator.
TT08	Termopar tipo K com porta para pressões elevadas.	Indicar a temperatura no Tanque 1.
Water	Válvula de retenção pesada	Evitar o retorno da água utilizada no sistema.

APÊNDICE II

No presente Apêndice II, consta as tabelas referentes à média aritmética dos ensaios realizados com o efluente fenol na instalação experimental DiCTT para o processo de oxidação termoquímica, conforme mostram desde a Tabela A1 até a Tabela A15. Estas condições de processo foram simuladas numérica e experimentalmente.

Tabela A1: Testes preliminares da primeira etapa - Efeito da vazão de efluente líquido (Ensaio -E1 e Ensaio- E2).

Tempo	Temperatura (K)		pH		Fenol		COT		Hidroquinona		Catecol	
min	100 $L.h^{-1}$	170 $L.h^{-1}$	100 $L.h^{-1}$	170 $L.h^{-1}$	100 $L.h^{-1}$	170 $L.h^{-1}$	100 $L.h^{-1}$	170 $L.h^{-1}$	100 $L.h^{-1}$	170 $L.h^{-1}$	100 $L.h^{-1}$	170 $L.h^{-1}$
0	302,2	304,7	7,42	8,03	0,00	0	0	0	0,11	0,23	0,00	0,04
15	306,6	310,5	7,12	7,92	0,93	0,67	0,98	1,17	0,10	0,26	0,00	0,00
30	311,4	317,0	7,11	7,03	0,84	4,95	1,68	3,73	0,29	0,41	0,15	0,00
45	317,0	323,1	6,78	6,84	1,11	6,25	1,93	3,23	0,60	0,77	0,49	2,28
60	320,9	325,6	6,54	6,03	5,16	10,72	1,22	4,82	1,39	1,58	1,71	7,38
75	322,6	336,8	6,40	5,96	6,48	10,26	0,55	3,23	2,45	1,36	5,32	7,27
90	323,1	342,1	6,25	5,96	8,34	10,14	0,40	5,24	3,72	1,34	5,98	6,77
100	328,9	343,3	6,05	5,55	12,10	13,83	0,61	4,79	5,94	2,35	9,87	12,16
110	338,4	344,2	5,61	3,91	17,97	35,59	3,24	7,69	10,51	14,11	16,98	39,19
120	340,0	345,1	4,70	3,37	40,99	62,59	2,82	11,92	24,79	28,85	41,31	64,22
130	340,8	346,1	3,63	3,11	73,56	72,95	6,49	14,07	31,57	28,37	68,21	67,02
140	341,6	346,8	3,03	3,09	84,60	78,15	11,08	16,24	28,45	31,48	65,09	67,77
150	342,6	347,5	3,03	3,00	92,74	86,81	14,32	19,47	21,69	22,54	59,07	65,67
160	343,2	347,9	2,92	2,87	96,44	93,16	16,06	20,81	17,01	20,50	43,66	53,44
170	343,7	348,3	2,71	2,85	98,21	95,06	19,43	25,01	14,91	19,03	29,57	46,91
180	344,1	348,6	2,67	2,80	98,96	96,76	21,72	25,82	13,54	15,29	21,61	37,70
190	344,3	348,8	2,70	2,81	99,34	97,39	25,55	26,80	12,44	15,19	15,19	31,34
200	344,3	349,0	2,67	2,88	99,53	96,56	28,48	28,38	11,11	13,32	11,63	31,24
210	344,4	348,0	2,64	2,88	99,58	-	28,33	28,51	-	-	10,68	31
220	344,4	349,0	2,69	2,88	-	-	-	-	-	-	-	-
230	344,3	348,0	2,59	2,88	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela A2: Testes preliminares da primeira etapa - Efeito da concentração inicial de fenol (Ensaio –E5, Ensaio –E6 e Ensaio –E7).

Tempo min	Temperatura (K)			pH -			Fenol (X_F)			COT (X_T)			Hidroquinona			Catecol		
	500 mgL^{-1}	2000 mgL^{-1}	3000 mgL^{-1}	500 mgL^{-1}	2000 mgL^{-1}	3000 mgL^{-1}	500 mgL^{-1}	2000 mgL^{-1}	3000 mgL^{-1}	500 mgL^{-1}	2000 mgL^{-1}	3000 mgL^{-1}	500 mgL^{-1}	2000 mgL^{-1}	3000 mgL^{-1}	500 mgL^{-1}	2000 mgL^{-1}	3000 mgL^{-1}
0	304,7	302,8	304,4	8,0	4,2	3,4	0,00	00,00	00,00	0,00	0,00	0,00	0,23	3,44	32,82	0,04	5,76	39,96
15	310,5	309,3	309,9	7,9	3,3	2,3	0,67	17,79	16,67	1,17	0,00	3,01	0,26	14,32	82,0	-	24,67	102,7
30	317,0	315,9	316,6	7,0	3,1	2,9	4,95	27,00	19,45	3,73	1,67	4,77	0,41	24,66	116,7	-	37,59	143,5
45	323,1	322,1	322,4	6,8	3,1	2,7	6,25	24,32	28,09	3,23	1,40	4,87	0,77	47,24	168,7	2,28	60,10	213,5
60	325,6	322,7	322,6	6,0	3,1	2,7	10,72	24,52	29,08	4,82	2,60	4,87	1,58	41,31	167,0	7,38	55,06	212,9
75	336,8	334,7	330,1	6,0	3,1	2,7	10,26	24,17	32,26	3,23	2,27	6,07	1,36	41,76	198,0	7,27	59,56	243,7
90	342,1	343,2	342,4	6,0	3,1	2,7	10,14	24,69	31,23	5,24	2,13	6,32	1,34	37,37	186,0	6,77	64,98	233,8
100	343,3	344,4	344,2	5,6	2,9	2,6	13,83	32,89	31,94	4,79	3,33	5,57	2,35	75,80	203,8	12,16	108,79	254,7
110	344,2	345,2	345,3	3,9	2,6	2,5	35,59	51,35	42,49	7,69	3,47	6,97	14,11	166,13	249,6	39,19	228,89	313,1
120	345,1	346,3	346,2	3,4	2,5	2,4	62,59	61,68	60,39	11,92	6,73	6,17	28,85	194,84	308,4	64,22	275,96	391,1
130	346,1	347,5	347,4	3,1	2,4	2,2	72,95	71,28	75,33	14,07	8,60	14,30	28,37	224,47	341,9	67,02	308,15	417,6
140	346,8	348,7	348,6	3,1	2,3	2,1	78,15	79,89	89,05	16,24	18,80	21,00	31,48	198,45	347,0	67,77	326,32	362,2
150	347,5	349,6	349,4	3,0	2,2	2,0	86,81	91,88	89,77	19,47	20,20	23,08	22,54	190,00	348,5	65,67	291,76	397,5
160	347,9	350,0	350,2	2,9	2,2	2,0	93,16	92,00	93,16	20,81	25,40	28,80	20,50	-	318,8	53,44	-	372,0
170	348,3	350,5	351,0	2,9	2,2	1,9	95,06	93,00	96,35	25,01	28,00	33,00	19,03	-	285,7	46,91	-	324,7
180	348,6	350,7	351,2	2,8	2,2	1,9	96,76	94,30	96,70	25,82	31,00	33,70	15,29	-	-	37,70	-	-
190	348,8	351,0	351,4	2,8	2,2	1,9	97,39	94,70	97,00	26,80	31,80	34,00	15,19	-	-	31,34	-	-
200	348,8	351,0	351,4	2,8	2,2	1,9	96,56	95,00	98,00	28,38	32,00	34,50	13,32	-	-	31,24	-	-

Tabela A3: Testes preliminares da primeira etapa - Efeito da taxa de reciclagem dos gases de combustão (Ensaio -E11, Ensaio E12 e Ensaio -E13).

Tempo min	Temperatura (K)			pH -			Fenol (X_F)			COT (X_T)			Hidroquinona (mg. L^{-1})			Catecol (mg. L^{-1})		
	0 %	50 %	100%	0 %	50 %	100 %	0 %	50 %	100 %	0 %	50 %	100 %	0 %	50 %	100 %	0 %	50 %	100 %
0	304,2	304,9	304,8	6,6	8,0	8,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,2	0,0	1,4	0,0	0,0
15	309,7	310,7	309,0	6,5	7,9	7,7	1,7	0,7	1,2	1,0	1,2	0,8	0,6	0,3	0,0	2,0		0,1
30	315,9	317,2	313,6	6,3	7,0	7,6	4,5	4,9	0,5	1,5	3,7	0,5	1,1	0,4	0,1	4,2		0,0
45	321,7	323,3	318,4	6,2	6,8	7,7	9,4	6,3	3,0	2,0	3,2	1,8	2,4	0,8	0,1	8,4	2,3	0,1
60	325,9	325,8	321,8	5,8	6,0	7,5	17,9	10,7	4,1	2,7	4,8	2,2	7,6	1,6	0,1	15,8	7,4	0,1
75	328,4	337,0	323,0	5,7	6,0	7,5	18,1	10,3	3,2	2,8	3,2	2,6	8,1	1,4	0,1	16,4	7,3	0,1
90	340,3	342,3	332,7	5,8	6,0	7,5	17,4	10,1	0,2	3,9	5,2	2,4	9,2	1,3	0,1	15,2	6,8	0,1
100	342,6	343,5	340,6	5,6	5,6	7,3	21,2	13,8	2,4	3,8	4,8	2,3	10,7	2,4	0,1	16,3	12,2	0,1
110	343,5	344,4	342,9	4,6	3,9	7,5	36,4	35,6	2,7	3,8	7,7	2,5	21,3	14,1	0,1	25,1	39,2	0,1
120	344,2	345,3	343,9	3,5	3,4	7,5	61,2	62,6	4,8	8,5	11,9	3,2	30,0	28,9	0,1	75,1	64,2	0,1
130	345,2	346,3	344,9	3,2	3,1	6,9	73,8	72,9	12,5	9,3	14,1	6,5	31,8	28,4	0,4	73,7	67,0	2,3
140	346,1	347,0	345,9	3,1	3,1	6,1	79,5	78,1	15,5	11,8	16,2	8,1	37,9	31,5	1,2	73,9	67,8	7,3
150	346,8	347,7	347,0	3,0	3,0	4,9	85,7	86,8	23,5	15,0	19,5	9,3	33,7	22,5	1,9	63,7	65,7	11,5
160	347,3	348,1	347,7	2,9	2,9	4,4	90,9	93,2	30,7	17,0	20,8	11,1	33,3	20,5	4,9	56,8	53,4	18,7
170	347,7	348,5	348,3	2,8	2,9	3,5	94,5	95,1	43,5	20,5	25,0	14,3	27,4	19,0	11,0	45,0	46,9	24,6
180	348,1	348,8	348,8	2,8	2,8	3,3	97,0	96,8	75,6	24,6	25,8	20,1	24,2	15,3	33,4	24,8	37,7	35,5
190	348,3	349,0	49,3	2,8	2,8	3,1	97,6	97,4	95,7	28,0	26,8	29,4	14,8	15,2	29,7	16,1	31,3	38,2
200	348,5	349,2	50,0	2,8	2,9	3,1	97,7	96,6	98,6	28,3	28,4	30,5	11,6	13,3	17,5	15,5	31,2	25,7
210		348,2																
220		349,2																
230		348,2																

Tabela A4: Valores das áreas obtidas para as 7 curvas em 5 diferentes concentrações para o fenol, na menor faixa de trabalho estudada.

Conc $mg.L^{-1}$	Área						
	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	6ª	7ª
300	4637736	4684137	4761476	4868931	4455121	4455261	4417549
500	7377928	7758883	7962358	8218470	7630273	6911975	6803069
700	10889526	10981539	10968400	11441763	10783673	8599371	8572685
850	11491459	13297305	13218126	13802118	13116960	9107585	9121052
1000	15612331	15581894	15432932	15620199	15592090	4659152	15930507

Tabela A5: Valores das áreas obtidas para as 7 curvas em 5 diferentes concentrações para o fenol, na maior faixa de trabalho estudada.

Conc. $mg.L^{-1}$	Área						
	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	6ª	7ª
1100	17508619	17452613	17390553	17447008	17163586	17244341	17238975
1200	18923265	18888281	18314101	18764609	18523222	18627391	18572993
1300	20768983	20679813	19955780	20342107	20000993	20471997	20352725
1400	21845455	21784222	21503760	21320693	20786385	21739085	21721428
1500	23086974	23106595	22873323	22945448	23278641	23088953	22981011

Tabela A6: Valores das áreas obtidas para as 7 curvas da hidroquinona em 5 diferentes concentrações, para a menor faixa de trabalho estudada.

	Área						
Conc. $mg.L^{-1}$	**1ª**	**2ª**	**3ª**	**4ª**	**5ª**	**6ª**	**7ª**
300	4280740	3921123	3877926	3738293	4421465	4761248	4720068
500	6449457	7339324	4945710	5873846	7507435	7640038	7572681
700	9874835	9547493	8295219	8160698	10260646	10493615	10449788
850	11500791	10566862	8494387	9757224	12393133	12523526,5	12584477
1000	14735680	14769380	14781291	14599535	14657379	14773340,33	14763953

Tabela A7: Valores das áreas obtidas para as 7 curvas da hidroquinona em 5 diferentes concentrações, para a maior faixa de trabalho estudada.

	Área						
Conc. mgL^{-1}	**1ª**	**2ª**	**3ª**	**4ª**	**5ª**	**6ª**	**7ª**
1100	16179537	16177160	15988647	16009400	16300666	16964182,5	16480509
1200	17475605	17435765	17027869	17325841	17316086	17256393,5	17209239
1300	19033735	18514455	19017255	18846276	18793149	18790875	18783279
1400	20066030	20051624	20038528	19875618	19893182	19982590,67	19939654
1500	21347846	21354261	21339745	21218375	21184591	21128685	21196696

Tabela A8: Valores das áreas obtidas para as 7 curvas do catecol em 5 diferentes concentrações, para a menor faixa de trabalho estudada.

	Área						
Conc mg.L^{-1}	**1ª**	**2ª**	**3ª**	**4ª**	**5ª**	**6ª**	**7ª**
300	7147055,5	7390089,5	7418900	7043627	6881116,5	6649277	6612570
500	11622011	12353636	12377714	11262080	11669174	10123814	10020077
700	17445037	16749301	17080752	14525691	16272917	12476621	12334731
850	16800818	20831387	20709855	16115704	19456896	13309277	13464448
1000	24155883	24361129	24331240	24074771	24084052	24481603	24172041

Tabela A9: Valores das áreas obtidas para as 7 curvas do catecol em 5 diferentes concentrações, para a maior faixa de trabalho estudada.

	Área						
Conc mg.L^{-1}	**1ª**	**2ª**	**3ª**	**4ª**	**5ª**	**6ª**	**7ª**
1100	26602111	26816745	26820450	26715781	26631420	25848162	26091515
1200	28926049	28957762	27865320	28910639	28837555	23174623	28304771
1300	31742606	31746772	30865121	31476172	31293541	31035006	31007921
1400	33592188	33602166	33546543	33340623	33114290	33109684	33106947
1500	35825035	35655279	35166875	33114290	35592473	35102890	34912941

Tabela A10: Valores das áreas obtidas para as 7 curvas da para-benzoquinona em 5 diferentes concentrações, para a menor faixa de trabalho estudada.

	Área						
Conc ($mg.L^{-1}$)	**1ª**	**2ª**	**3ª**	**4ª**	**5ª**	**6ª**	**7ª**
300	20897788	20493870	20335321	20406295	23443699	25356249	24142902
500	31107156	34812044	26151199	31099155	40582115	40337027	30966555
700	38773494	46020599	36927388	43658241	56879226	58320341	58188716
850	40316079	43444842	48949084	54717988	64283443	65019170	65786762
1000	71018606	73620983	74385507	74797452	76923928	76850484	77284435

Tabela A11: Valores das áreas obtidas para as sete curvas da para-benzoquinona em 5 diferentes concentrações, para a maior faixa de trabalho estudada.

	Área						
Conc ($mg.L^{-1}$)	**1ª**	**2ª**	**3ª**	**4ª**	**5ª**	**6ª**	**7ª**
1100	73854935	76450921	53843283	78369857	79713542	81776427	81782657
1200	76213880	78764658	79709304	82262672	82387718	85067544	84872505
1300	80266964	82180779	82914405	85962559	85967090	88370309	87703642
1400	82511621	84521211	85570060	88136510	87724483	89643613	89040494
1500	84765990	86847616	86756268	87075608	86831421	90487179	91730918

- Validação da Metodologia de Detecção dos compostos aromáticos

• A análise por CLAE permitiu identificar um tempo de retenção de 24,5 min para o fenol, de 7,5 min para a hidroquinona, de 14,5 min para o catecol e de 12 min para a para-benzoquinona;

• Os resultados de cálculo do desvio padrão e do teste de Grubb's, com um nível de confiança de 95%, foram considerados satisfatórios na validação das curvas de calibração de análise do fenol, da hidroquinona, do catecol e da para-benzoquinona, para a variação da concentração na menor faixa (300-1000 $mg.L^{-1}$) e na maior faixa (1100-1500 $mg.L^{-1}$);

• Os resultados de cálculo do coeficiente de correlação (R^2) apresentaram valores sempre superiores a 0,90, obedecendo, portanto, aos padrões exigidos pelo INMETRO que considera que, nestas condições, as curvas de análise do fenol, da hidroquinona, do catecol e da para-benzoquinona, como sendo lineares;

• Os resultados obtidos na análise da precisão dos valores experimentais a partir da quantificação do coeficiente de variância (CV), para cada composto orgânico estudado (fenol, hidroquinona, catecol e para-benzoquinona), mostraram dados precisos, pois os valores de CV obtidos foram inferiores a 20% para todas as concentrações analisadas;

• Os resultados de análise de exatidão mostraram que para os quatro compostos orgânicos estudados foi obtido um percentual de recuperação médio maior ou igual a 84%;

Tabela A12: Comparação dos efeitos envolvidos na primeira e segunda etapa do processo com os módulos operacionais (M01 e M02).

Tempo (min)	Temperatura (^{0}C)		pH		Degradação de Fenol (mg.L^{-1})		COT (%)		Catecol (mg.L^{-1})		Hidroquinona (mg.L^{-1})	
	Sem Pré-Aquec.	Com Pré-Aquec.	Sem Pré-Aquec.	Com Pré-Aquec.	Sem Pré-Aquec.	Com Pré-Aquec.	Sem Pré-Aquec.	Com Pré-Aquec.	Sem Pré-Aquec.	Com Pré-Aquec.	Sem Pré- Aquec.	Com Pré-Aquec.
0	28,9	63,1	7,93	7,14	0,00	0,00	0	0	0	0	0	0
30	46,2	67,4	7,4	6,66	1,93	7,22	0,63187	2,99366	0	0,89	0	13,42
60	57,5	75	7,54	6,55	3,59	12,77	0,45495	1,27884	0	16,49	0	21,4
90	71,1	77,5	7,84	3,63	6,78	89,75	2,27473	15,98554	0,01337	71,07	0	56,91
120	74,8	78,8	6,14	3,31	26,70	95,81	9,04838	27,23354	16,57851	6,9	4,73	13
150	76,7	79,1	3,86	3,37	60,85	99,26	18,07148	36,56328	49,75646	5,2	25,29	6,95
180	78,4	79,2	3,22	3,26	98,50	99,11	35,0056	36,85393	30,32762	5	15	6
210	78,5	79	3,2	3,29	98,60	99,14	35,2	35,69135	9	4,8	9	5,86

Tabela A13: Testes preliminares da segunda etapa (Q_{GN}=4 m^3/h, E=10%, R=50%) (Ensaio –E17).

Tempo (min)	Intermediários (mg.L^{-1})			Fenol
	Catecol	Hidroquinona	p-benzoquinona	(mg.L^{-1})
0	0,0	0	0,0	494,2
30	0,9	13	7,0	458,5
60	16,5	21	14,5	431,1
90	71,1	57	27,9	50,6
120	6,9	13	18,0	20,7
150	5,2	7	1,2	3,6
180	5,0	6	1,1	4,4
210	4,8	6	1,3	5,4

Tabela A14: Testes preliminares da segunda etapa (Q_{GN}=4 m^3/h, E=10%, R=75%) (Ensaio –E18).

Tempo (min)	Intermediários ($mg.L^{-1}$)			Fenol
	Catecol	Hidroquinona	p-benzoquinona	$mg.L^{-1}$
0	0	0,0	0	331
30	3	2,2	3,4	324
60	27	12,9	17,41	250
90	70	33,2	20,6	42
120	33	14,7	13,54	7
150	13	4,2	6,27	2
180	5	2,9	3,15	0
210	3	0,7	0	0

Tabela A15: Testes preliminares da segunda etapa (Q_{GN}=4 m^3/h, E=10%, R=100%) (Ensaio –E19).

Tempo (min)	Intermediários ($mg.L^{-1}$)			Fenol
	Catecol	Hidroquinona	p-benzoquinona	$mg.L^{-1}$
0	1	0,0	0	418,6
30	43	2,6	16,61	389,1
60	71	29,0	20	225,7
90	48	46,0	35	78,1
120	23	33,2	14,25	18,1
150	8	14,8	9,4	3,0
180	0	3,4	4,95	1,2

Tabela A16: Testes preliminares da segunda etapa – degradação de fenol e pH (Ensaio –E17, Ensaio –E18, Ensaio –E19).

Tempo (min)	Degradação de fenol (%) (Q_{GN}=4m^3/h, E=10%)			pH (Q_{GN}=4m^3/h, E=10%)		
	R=50% (E-17)	R=75% (E-18)	R=100% (E-19)	R=50% (E-17)	R=75% (E-18)	R=100% (E-19)
0	0	0	0	7,02	6,85	7,31
30	--	--	--	6,66	6,35	6,80
60	0,2	6	34,5	6,55	5,30	5,90
90	79,8	78,5	74,7	4,00	3,50	3,80
120	94,2	97	94,5	3,31	3,10	3,35
150	99,2	99,3	99,2	3,30	3,10	3,23
180	99,2	100	99,7	3,26	3,07	3,14
210	98,9	100	100	3,29	3,07	3,14
240	100	100	100	3,29	3,07	3,14

Tabela A17: Planejamento experimental da terceira etapa - estudo da taxa de evaporação e da temperatura da fase líquida.

Q_{GN} (m^3/h)	E (%)	Q_{RG} (%)	Taxa de Evaporação (%)	Temperatura da Água (^{0}C)
2,5	20,0	25,0	8	73,8
2,5	20,0	75,0	7,6	74,4
2,5	40,0	25,0	7,6	72,8
2,5	40,0	75,0	6,4	72,1
3,5	20,0	25,0	11,5	74,9
3,5	20,0	75,0	11,1	76,8
3,5	40,0	25,0	11,3	75,1
3,5	40,0	75,0	12	75,1
2,0	30,0	50,0	5,6	71,9
4,0	30,0	50,0	13,1	76,0
3,0	10,0	50,0	8,2	74,8

Continua na próxima página...

Q_{GN} (m^3/h)	E (%)	Q_{RG} (%)	Taxa de Evaporação (%)	Temperatura da Água (^0C)
3,0	50,0	50,0	10,5	73,5
3,0	30,0	0,0	9,5	74,2
3,0	30,0	100,0	8,4	74,8
3,0	30,0	50,0	9,5	74,2
3,0	30,0	50,0	9,5	74,1
3,0	30,0	50,0	9,3	74,3
3,0	30,0	50,0	9,5	74,2
3,0	30,0	50,0	9,5	74,2
3,0	30,0	50,0	9,5	74,2

Tabela A18: Planejamento experimental da quarta etapa - estudo do efeito da razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio e da concentração inicial de fenol sobre a degradação do fenol e a conversão do COT.

C_{F0} ($mg.L^{-1}$)	R (%)	Degradação de Fenol ($mg.L^{-1}$)	COT (%)
500	25	88,97	33,71
500	50	98,90	37,27
500	75	99,49	40,57
1000	25	93,08	16,61
1000	50	98,44	27,03
1000	75	99,61	38,47
1500	25	74,91	10,03
1500	50	96,13	22,04
1500	75	99,09	37,80
1000	50	98,41	26,59
500	25	86,99	33,88
500	50	98,47	37,58
500	75	99,51	40,14
1000	25	92,99	16,58
1000	50	98,41	26,59
1000	75	99,35	38,08

Continua na próxima página...

C_{F0} (mg.L^{-1})	R (%)	Degradação de Fenol (mg.L^{-1})	COT (%)
1500	25	74,98	10,25
1500	50	96,30	21,87
1500	75	98,95	37,48
1000	50	98,44	27,03

Tabela A19: Redes neurais artificiais utilizadas na terceira etapa do processo – para a taxa de evaporação e temperatura da fase líquida.

Q_{GN} (m^3/h)	E (%)	Q_{RG} (%)	t (min)	TE (%)	T (^{0}C)
2,50	20	25	0	0,0	61,2
2,50	20	25	30	1,5	64,8
2,50	20	25	60	2,4	68,4
2,50	20	25	90	4,3	71,1
2,50	20	25	120	6,0	72,9
2,50	20	25	150	8,0	73,8
2,50	20	75	0	0,0	63,8
2,50	20	75	30	0,4	67,7
2,50	20	75	60	2,0	71,7
2,50	20	75	90	3,8	72,8
2,50	20	75	120	6,4	73,9
2,50	20	75	150	7,6	74,4
2,50	40	25	0	0	61,1
2,50	40	25	30	0,4	64,8
2,50	40	25	60	1,8	68,7
2,50	40	25	90	3,6	71
2,50	40	25	120	5,6	72,1
2,50	40	25	150	7,6	72,8

Continua na próxima página...

Q_{GN} (m^3/h)	E (%)	Q_{RG} (%)	t (min)	TE (%)	T (^{0}C)
2,50	40	75	0	0,0	56,8
2,50	40	75	30	0,2	59,3
2,50	40	75	60	1,6	66,7
2,50	40	75	90	3,3	69,6
2,50	40	75	120	4,2	71,1
2,50	40	75	150	6,4	72,1
3,50	20	25	0	0,0	63,2
3,50	20	25	30	2,2	65,4
3,50	20	25	60	3,8	70,6
3,50	20	25	90	6,4	72,9
3,50	20	25	120	9,1	74,1
3,50	20	25	150	11,5	74,9
3,50	20	75	0	0,0	62
3,50	20	75	30	1,6	67
3,50	20	75	60	3,3	72,4
3,50	20	75	90	5,6	74,8
3,50	20	75	120	8,2	76
3,50	20	75	150	11,1	76,8
3,50	40	25	0	0,0	63,7
3,50	40	25	30	0,4	68,9
3,50	40	25	60	3,3	71,9
3,50	40	25	90	6,4	73,6
3,50	40	25	120	8,2	74,4
3,50	40	25	150	11,3	75,1
3,50	40	75	0	0,0	61,8
3,50	40	75	30	1,8	69,2
3,50	40	75	60	3,3	72,1
3,50	40	75	90	5,6	73,7
3,50	40	75	120	9,1	74,6
3,50	40	75	150	12,0	75,1
2,00	30	50	0	0,0	55,8
2,00	30	50	30	0,2	61,4

Continua na próxima página...

Q_{GN} (m^3.h)	E (%)	Q_{RG} (%)	t (min)	TE (%)	T (^{0}C)
2,00	30	50	60	0,4	66,3
2,00	30	50	90	2,0	68,8
2,00	30	50	120	3,8	70,7
2,00	30	50	150	5,6	71,9
4,00	30	50	0	0,0	63
4,00	30	50	30	0,9	68,4
4,00	30	50	60	3,6	74
4,00	30	50	90	6,4	75,7
4,00	30	50	120	9,5	76,5
4,00	30	50	150	13,1	77
3,00	10	50	0	0,0	60,6
3,00	10	50	30	0,4	61,1
3,00	10	50	60	1,8	69,7
3,00	10	50	90	3,8	72,5
3,00	10	50	120	5,3	73,8
3,00	10	50	150	8,2	74,8
3,00	50	50	0	0,0	60,4
3,00	50	50	30	1,8	65,1
3,00	50	50	60	4,2	69,5
3,00	50	50	90	6,4	71,4
3,00	50	50	120	7,5	72,8
3,00	50	50	150	10,5	73,5
3,00	30	0	0	0,0	61,4
3,00	30	0	30	0,9	65,8
3,00	30	0	60	2,0	70,2
3,00	30	0	90	4,5	72,4
3,00	30	0	120	7,3	73,6
3,00	30	0	150	9,5	74,2
3,00	30	100	0	0,0	59,8
3,00	30	100	30	1,6	65,8
3,00	30	100	60	2,0	70,3
3,00	30	100	90	3,8	72,7
3,00	30	100	120	6,4	74,1
3,00	30	100	150	8,4	74,8
3,00	30	50	0	0,0	64
3,00	30	50	30	0,4	67,4

Continua na próxima página...

Q_{GN} (m^3/h)	E (%)	Q_{RG} (%)	t (min)	TE (%)	T (^0C)
3,00	30	50	60	2,7	71,4
3,00	30	50	90	5,3	73,1
3,00	30	50	120	7,3	74,2
3,00	30	50	150	10,5	74,7
3,00	30	50	0	0,0	64
3,00	30	50	30	0,4	64,3
3,00	30	50	60	2,7	69,6
3,00	30	50	90	5,3	71,8
3,00	30	50	120	7,3	73,4
3,00	30	50	150	10,5	74,1
3,00	30	50	0	0,0	60,2
3,00	30	50	30	0,4	67,8
3,00	30	50	60	2,7	70,7
3,00	30	50	90	5,3	72,8
3,00	30	50	120	7,3	73,8
3,00	30	50	150	10,5	74,5

Tabela A20: Redes neurais artificiais utilizadas na quarta etapa do processo – para a degradação do fenol, conversão do COT e para o perfil de velocidade temporal da degradação do fenol.

C_{F0} ($mg.L^{-1}$)	R (%)	t (min)	COT (%)	DF (%)	-dC/dt
500	25	0	0,00	0,00	0,97
500	25	30	0,00	0,00	1,49
500	25	60	3,77	8,90	4,68
500	25	90	16,54	52,96	5,11
500	25	120	21,23	70,18	1,94
500	25	150	33,71	88,97	1,03
500	25	0	0,00	0,00	0,97

Continua na próxima página...

C_{F0} (mg.L^{-1})	R (%)	t (min)	COT (%)	DF (%)	-dC/dt
500	25	30	0,00	0,00	1,49
500	25	60	3,25	8,79	4,68
500	25	90	16,87	53,07	5,11
500	25	120	21,19	70,45	1,94
500	25	150	33,88	87,00	1,03
500	50	0	0,00	0,00	1,13
500	50	30	0,00	0,00	2,82
500	50	60	3,57	12,98	6,59
500	50	90	16,27	83,23	4,66
500	50	120	28,73	93,70	0,55
500	50	150	37,27	98,90	0,46
500	50	0	0,00	0,00	1,13
500	50	30	0,00	0,00	2,82
500	50	60	3,54	12,50	6,59
500	50	90	15,65	84,39	4,66
500	50	120	28,19	94,71	0,55
500	50	150	37,58	98,47	0,46
500	75	0	0,00	0,00	0,22
500	75	30	0,00	0,00	3,45
500	75	60	5,47	24,99	6,74
500	75	90	14,86	84,92	3,89
500	75	120	31,51	96,90	0,62
500	75	150	40,57	99,49	0,25
500	75	0	0,00	0,00	0,22
500	75	30	0,00	0,00	3,45
500	75	60	5,28	25,08	6,74
500	75	90	14,95	85,04	3,89
500	75	120	31,11	97,39	0,62
500	75	150	40,14	99,51	0,25
1000	25	0	0,00	0,00	1,47
1000	25	30	0,00	0,00	1,81

Continua na próxima página...

C_{F0} (mg.L^{-1})	R (%)	t (min)	COT (%)	DF (%)	-dC/dt
1000	25	60	1,23	5,99	8,75
1000	25	90	8,23	52,51	12,25
1000	25	120	13,33	81,00	5,93
1000	25	150	16,61	93,08	2,71
1000	25	0	0,00	0,00	1,47
1000	25	30	0,00	0,00	1,81
1000	25	60	1,77	5,43	8,75
1000	25	90	8,47	51,99	12,25
1000	25	120	13,65	81,23	5,93
1000	25	150	16,58	92,99	2,71
1000	50	0	0,00	0,00	1,73
1000	50	30	1,88	31,46	4,24
1000	50	60	2,57	60,46	10,08
1000	50	90	15,97	88,78	9,94
1000	50	120	24,35	94,91	4,00
1000	50	150	27,03	98,44	1,53
1000	50	0	0,00	0,00	1,73
1000	50	30	1,76	31,53	4,24
1000	50	60	2,79	60,28	10,08
1000	50	90	15,46	89,08	9,94
1000	50	120	24,02	95,57	4,00
1000	50	150	26,59	98,41	1,53
1000	75	0	0,00	0,00	2,36
1000	75	30	3,98	41,23	9,89
1000	75	60	8,21	78,14	12,99
1000	75	90	17,80	88,46	5,15
1000	75	120	31,28	97,10	1,09
1000	75	150	38,47	99,61	0,46
1000	75	0	0,00	0,00	2,36

Continua na próxima página...

C_{F0} (mg.L^{-1})	R (%)	t (min)	COT (%)	DF (%)	-dC/dt
1000	75	30	4,00	40,99	9,89
1000	75	60	8,48	78,29	12,99
1000	75	90	18,02	88,80	5,15
1000	75	120	30,81	97,31	1,09
1000	75	150	38,08	99,35	0,46
1500	25	0	0,00	0,00	4,95
1500	25	30	0,00	0,00	6,75
1500	25	60	1,78	2,51	10,72
1500	25	90	3,68	40,16	9,72
1500	25	120	4,29	61,70	5,07
1500	25	150	10,03	74,91	3,61
1500	25	0	0,00	0,00	4,95
1500	25	30	0,00	0,00	6,75
1500	25	60	1,87	2,35	10,72
1500	25	90	3,91	40,37	9,72
1500	25	120	4,51	62,07	5,07
1500	25	150	10,25	74,98	3,61
1500	50	0	0,00	0,00	3,58
1500	50	30	0,00	0,00	6,63
1500	50	60	3,99	14,99	11,86
1500	50	90	10,00	48,38	13,78
1500	50	120	15,53	87,43	7,65
1500	50	150	22,04	96,13	1,77
1500	50	0	0,00	0,00	3,58
1500	50	30	0,00	0,00	6,63
1500	50	60	3,77	15,30	11,86
1500	50	90	10,79	48,72	13,78
1500	50	120	15,47	88,26	7,65
1500	50	150	21,87	96,30	1,77
1500	75	0	0,00	0,00	5,94

Continua na próxima página...

C_{F0} (mg.L^{-1})	R (%)	t (min)	COT (%)	DF (%)	-dC/dt
1500	75	30	2,03	0,00	11,17
1500	75	60	7,76	33,67	17,73
1500	75	90	12,98	84,95	11,74
1500	75	120	28,06	97,66	2,66
1500	75	150	37,80	99,10	0,89
1500	75	0	0,00	0,00	5,94
1500	75	30	1,99	0,00	11,17
1500	75	60	7,24	33,68	17,73
1500	75	90	12,48	83,07	11,74
1500	75	120	28,19	96,40	2,66
1500	75	150	37,48	98,95	0,89

APÊNDICE III

No apêndice III, estão representados todos os artigos, trabalhos completos, resumos expandidos e simpósios publicados nesta etapa da pesquisa (período de 2008- 2012) referente ao processo DiCTT.

ARTIGO COMPLETO PUBLICADO EM PERIÓDICO

BRANDÃO, Y. B.; TEODOSIO, J. R.; BENACHOUR, M.; OLIVEIRA, J. G. C.; MARINHO, I. C.; FIGUEIREDO, F.; ANSELMO FILHO, P. **Estudo do Efeito do Excesso de ar e da Potência Dissipada do Queimador Sobre as Capacidades do Processo DiCTT no Tratamento de Efluentes Líquidos Fenólicos.** Revista Iberoamericana de Sistemas, Cibernética e Informática, v. 7, p. 1-9, 2010.

TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

BRANDÃO, Y. B.; TEODOSIO, J. R.; OLIVEIRA, J. G. C.; MARINHO, I. C.; FIGUEIREDO, F.; ANSELMO FILHO, P.; BENACHOUR, M. **Estudo do Efeito do Excesso de ar e da Potência Dissipada do Queimador Sobre as Capacidades do Processo DiCTT no Tratamento de Efluentes Líquidos Fenólicos.** In: 2da. Conferencia Iberoamericana de Ingeniería e Innovación Tecnológica, 2010, Orlando, Flórida, EE.UU. Orlando, EE.UU. 2010. v. III. p. 164-171.

BRANDÃO, Y. B.; TEODOSIO, J. R.; BENACHOUR, M. **Avaliação do processo de oxidação termoquímica DiCTT no tratamento de efluentes fenólicos: efeito da concentração inicial de fenol e da razão molar fenol/peróxido de hidrogênio.** In: VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada - CBTermo, Salvador-BA, 2011.

TEODOSIO, J. R.; BRANDÃO, Y. B.; OLIVEIRA, J. G. C.; MARINHO, I. C.; FIGUEIREDO, F.; ANSELMO FILHO, P.; BENACHOUR, M. **Study of effect of initial concentration of phenol and synergetic effect phenol and iso-propanol on the capabilities of process DiCTT for the treatment termochemistry oxidation in phenolic wastewater.** In: International Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering, 2010, Ixtapa-Zihuatanejo, Guerrero- México, 2010.

TEODOSIO, J. R.; BRANDÃO, Y. B.; ROUSSEL, L.; WAUKE, F.; OLIVEIRA, J. G. C.; BENACHOUR, M. **Estudo do Efeito da Temperatura Inicial do Efluente Líquido sobre a Performance do Processo DICTT na Degradação do Fenol.** In: 6 Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Florianópoles/Santa Catarina, 2011.

BRANDÃO, Y. B.; TEODOSIO, J. R.; OLIVEIRA, J. G. C.; BISPO, A. M.; WAUKE, F.; VASCONCELOS, W. E.; BENACHOUR, M. **Avaliação da Taxa de Reciclagem dos Resíduos Térmicos Gasosos e da Vazão Volumétrica do Efluente Líquido no Tratamento dos Compostos Fenólicos sob o Processo de Oxidação Termoquímica DiCTT.** In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, Búzios-RJ, 2012.

BRANDÃO, Y. B.; TEODOSIO, J. R.; BISPO, A. M.; VASCONCELOS, W. E.; BENACHOUR, M. **Estudo do Efeito da temperatura inicial dos efluentes líquidos fenólicos sobre o desempenho do processo DiCTT.** In: IX Encontro Brasileiro Sobre Adsorção & I Encontro Íbero-Americano de Adsorção - EBA & IBA, Recife-PE, 2012.

BRANDÃO, Y. B.; TEODOSIO, J. R.; DIAS, F.; VASCONCELOS, W. E.; BENACHOUR, M. **Treatment of Phenolic Effluents Through Thermochemical Oxidation Process (DiCTT) and Modeling via Artificial Neural Networks**. In: International Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering-IMCCRE, Ixtapa-Zihuatanejo, Guerrero-México, 2012.

BRANDÃO, Y. B.; TEODOSIO, J. R.; LIMA-FILHO, H.J.B.; VASCONCELOS, W.E.; BENACHOUR, M. **Thermochemical Oxidation of Phenolic Effluents by Technique of Direct Contact Thermal Treatment and Modeling via Artificial Neural Networks.** In: 7Th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmenal Applications - SPEA 7, Oporto-Portugual, 2012.

RESUMOS EXPANDIDOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

BRANDÃO, Y. B.; TEODOSIO, J. R.; SILVA, A. V. V.; OLIVEIRA, J. G. C.; BISPO, A. M.; VASCONCELOS, W. E.; BENACHOUR, M. **Processo de Oxidação Termoquímica DiCTT: Aplicação no Tratamento de Efluentes Líquidos Fenólicos e Modelagem via Redes Neurais Artificiais.** In: VI Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, Rio de Janeiro, 2011.

OLIVEIRA, J. G. C.; BRANDÃO, Y. B.; TEODOSIO, J. R.; BENACHOUR, M. **Tratamento de Efluentes Líquidos Industriais Contaminados com Fenol por Oxidação Termoquímica Aplicando a Tecnologia DiCTT.** In: V EPOA - Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, Cubatão- São Paulo, 2009.

RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

MARINHO, I. C.; FIGUEIREDO, F.; TEODOSIO, J. R.; BRANDÃO, Y. B.; BENACHOUR, M. **Desenvolvimento do Método CLAE para Monitoramento da Degradação do Fenol pelo Processo de Oxidação Termoquímica - DiCTT.** In: 16 Encontro Nacional de Química Analítica - 16 ENQA, Campos do Jordão - SP, 2011.

BRANDÃO, Y. B.; TEODOSIO, J. R.; OLIVEIRA, J. G. C.; BENACHOUR, M. **Estudo da oxidação termoquímica do fenol usando o método DiCTT: Análise do efeito da vazão de efluente líquido sobre as capacidades de tratamento do processo**. In: IV Escola de Engenharia e Processo Químicos - EEPQ, Recife-PE, 2010.

Estudo do Efeito do Excesso de Ar e da Potência Dissipada do Queimador sobre as Capacidades do Processo DiCTT no Tratamento de Efluentes Líquidos Fenólicos

[1]Yana Brandão*,[1]Jailson Teodosio, [1]Mohand Benachour**, [1]Julierme Oliveira, [1]Idayana Marinho, [1]Fernando Figueirêdo, [2]Pedro Anselmo-Filho
[1]Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco
[2]Escola Politécnica de Pernambuco, Universidade de Pernambuco
Recife, PE, Brasil
*email: yanabatista@yahoo.com.br
**email: mbena@ufpe.br

RESUMO

O presente trabalho de pesquisa envolve a remoção de poluentes fenólicos por oxidação termoquímica em fase aquosa, aplicando-se a técnica de Tratamento Térmico por Contato Direto (Direct Contact Thermal Treatment – DiCTT). Os estudos experimentais foram realizados em uma estação semi-industrial, operando com uma vazão de líquido (Q_L) de 170 L/h, uma concentração inicial de fenol (Cph_0) de 500 ppm e uma razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio (R) de 50%, avaliando-se a degradação de fenol, a conversão de carbono orgânico total (TOC) e o pH do meio reacional (formação de ácidos), com monitoramento das concentrações de fenol, catecol e hidroquinona por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), dos indícios de Carbono Orgânico Total (TOC) com analisador de TOC e do potencial hidrogeniônico usando um pH-metro, respectivamente. As investigações envolveram a análise do efeito da potência dissipada do queimador (19,3; 29,0 e 38,6 kW) e do excesso de ar (10 e 40%). Foram então identificadas as condições ótimas para a degradação do fenol e a conversão de TOC, são as seguintes: potência dissipada do queimador 38,6 kW e excesso de ar de 40%, alcançando-se assim valores de degradação de fenol de 100% e conversões de TOC de 35%.

Palavras-chave: Fenol; Gás Natural, DiCTT; Oxidação Termoquímica; Radicais Hidroxila; TOC.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, diversas pesquisas desenvolvidas na área ambiental têm dado atenção especial à remoção de compostos orgânicos tóxicos presentes nos efluentes líquidos domésticos e industriais. Compostos orgânicos têm sido alvo de estudos em razão das crescentes exigências por parte da opinião pública mundial e das legislações ambientais dos países, cada vez mais rigorosas, com respeito à qualidade dos recursos hídricos. A elevada toxidez e o odor desagradável fazem com que estes compostos sejam considerados como de alto risco para a saúde do homem e a preservação do ecossistema [1].

Várias técnicas têm sido desenvolvidas no tratamento de efluentes líquidos visando a degradação completa de compostos orgânicos. O tratamento biológico se destaca pela sua aplicação na maioria dos casos, entretanto, para resíduos concentrados, este se torna inadequado. Adicionalmente, os efluentes líquidos podem conter componentes que sejam não biodegradáveis ou tóxicos para os microorganismos devido à natureza dos poluentes ou a sua presença em altas concentrações, acima de 500 mg/L [2]. Uma alternativa ao tratamento biológico é a incineração, todavia seu uso se encontra limitado quando a demanda química de oxigênio é baixa, abaixo 200 g/L, devido à quantidade de energia requerida [3]. Nestes últimos anos, foram investigados processos alternativos, são: a oxidação catalítica [4], a foto-oxidação [5] e oxidação eletroquímica [6], ultrafiltração [7] e métodos combinados [8]. Outros métodos alternativos secundários de degradação também podem ser necessários, tais como carvão ativado [9] e adsorção [10], que dependem dos materiais envolvidos.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido um método alternativo viável para o tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos tóxicos e refratários, em concentrações muito diluídas para ser incinerados, de um lado, e em concentrações suficientemente altas para ser aplicado o método biológico, de outro lado. Os POAs são estudados em várias combinações e se baseiam principalmente nas reações intermediárias dos radicais hidroxilas (•OH), uma espécie instável e muito reativa, resultando na degradação do contaminante orgânico tóxico devido ao seu alto poder oxidante de 2,8 V em meio ácido. Estes processos são capazes de degradar quase todos os compostos orgânicos em dióxido de carbono e água, a partir da oxidação-redução, como também através das reações envolvendo outros radicais livres, com exceção dos compostos orgânicos mais simples, tais como, o ácido oxálico, ácido maléico e a acetona [11]. Nesses métodos de tratamento usa-se ozônio (O_3), radiação ultravioleta (UV), ozônio com peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2), e, métodos combinados O_3/UV, H_2O_2/UV, O_3/H_2O_2/UV, respectivamente, como também processos Fenton e foto-Fenton [12].

Atualmente, um novo POA não convencional está sendo desenvolvido, trata-se da oxidação termoquímica em meio aquoso, sendo a geração os radicais livres •OH, •H, e •CH_3 e •CH decorrente da combustão de gás natural (metano) segundo o mecanismo reacional da equação (1) seguinte [13]

$$\begin{aligned} CH_4 &\rightarrow CH_3^{\bullet} + H^{\bullet} \\ CH_3^{\bullet} + O_2 &\rightarrow CH_2O + OH^{\bullet} \\ OH^{\bullet} + CH_4 &\rightarrow CH_3^{\bullet} \\ OH^{\bullet} + CH_4 &\rightarrow CH^{\bullet} + 2OH^{\bullet} \end{aligned} \quad (1)$$

Denominada de “Direct Contact Thermal Treatment - DiCTT” ou Tratamento Térmico de Contato Direto, esta se baseia no contato direto entre o efluente líquido contaminado e a chama do gás natural. O efluente é injetado tangencialmente no reator para produzir um fluxo helicoidal nas suas paredes internas. O

fluxo helicoidal permite um contato mais intimo entre o efluente líquido e os radicais livres da chama, resultando numa oxidação na fase líquida, ao mesmo tempo evitando a incineração da mesma. A temperatura elevada da chama contribui para o aumento da performance de oxidação em presença de radicais livres, bem como favorece que o processo de oxidação se realize completamente na fase líquida, através da transferência de uma parte do excesso de oxigênio presente na chama. O esquema do reator é ilustrado na Figura 1.

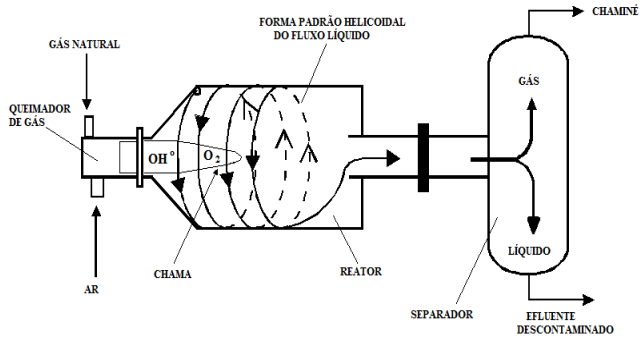


Figura 97: Princípio da tecnologia "DiCTT" [14].

O DiCTT apresenta custos de capital e operacional sensivelmente mais baixos que os apresentados pelas WAO (Wet Air Oxidation) tradicionais e pelo EPO (Eletric Plasma Oxidation). Em termos percentuais, estes custos são 2,5 menores que as da WAO e 4,1 que os do EPO [14, 2].

Nesta pesquisa, o fenol foi escolhido como poluente modelo para estudo do processo DiCTT. O fenol é um dos mais comuns poluentes orgânicos e é considerado prejudicial para os organismos vivos, pois apresenta bastante toxidade mesmo em baixas concentrações [1]. Muitas vezes, o fenol contamina os resíduos líquidos industriais e tem sido considerado um intermediário no processo de oxidação de compostos aromáticos de maior peso molecular [15]. É muito solúvel em álcool etílico, éter, e em vários solventes polares e hidrocarbonetos, tais como o benzeno. E, na água apresenta um limite de solubilidade de 8.2 g/100 g na temperatura ambiente, como também se comporta como um ácido fraco [3].

Neste presente trabalho de investigação, foram realizados estudos experimentais do processo de tratamento de efluentes líquidos fenólicos adotando o método DiCTT em uma estação semi-industrial, analisando-se a oxidação termoquímica do fenol e de seus intermediários aromáticos até a sua mineralização em dióxido de carbono e água. A análise envolve a quantificação do efeito do excesso de ar e da potência dissipada do queimador de gás natural sobre o desempenho do processo DiCTT na degradação do fenol, a mineralização de compostos orgânicos e a formação de ácidos, com o monitoramento das concentrações de fenol, catecol e hidroquinona por Cromatografia em fase Líquida de Alta Eficiência (CLAE), medições do teor de Carbono Orgânico Total (TOC) com um analisador de TOC e do potencial hidrogeniônico (pH), utilizando-se um medidor de pH, respectivamente. Os estudos experimentais foram realizados, operando com uma vazão de efluente líquido de 170 L/h, uma concentração inicial de fenol de 500 ppm e uma razão estequiométrica molar fenol/peróxido de hidrogênio de 50%.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Aparelho e procedimento experimental

A unidade experimental utilizada neste trabalho é composta principalmente de um reator vertical de aço inoxidável, sendo 1,359 milímetros de altura e 203 mm de diâmetro interno, um separador gás-líquido, um primeiro tanque (Tanque 1) para preparação de soluções sintéticas de fenol, de 400L de volume, um segundo tanque (Tanque 2) para alimentação em águas poluídas, também de 400 L de volume, e um queimador de gás natural de 50 kW de potência.

Os tanques, as tubulações, o separador e o reator foram construídos em aço inox AISI-316. O reator apresenta uma ranhura interna helicoidal de formato retangular, com largura de aproximadamente 9,5 mm e profundidade 3,18 mm, no sentido axial por onde escoa o efluente líquido. A chama é difusa e os reagentes são alimentados radialmente. Após o conjunto queimador, segue-se uma zona refratária imediatamente após a zona de recirculação. O ar de combustão é fornecido por um ventilador axial com potência de 0,3 cv. O reator dispõe ainda de 3 termopares instalados em intervalos regulares ao longo de seu comprimento para medição das temperaturas longitudinais dos gases de combustão, bem como termopares instalados em sua parede que são interligados ao um sistema de proteção. A coleta dos compostos fenólicos presentes nos gases de exaustão é realizada através da utilização de um condensador, resfriado com água a temperatura ambiente.

A Figura 2 mostra uma representação esquemática da estação semi-industrial utilizada na condução dos ensaios experimentais. A solução de fenol, para simular os padrões de efluentes reais a serem encontradas em situações no campo é preparada em um tanque (Tanque 1) provido de um agitador mecânico e uma bomba de recirculação (Bomba 3). Após a estabilização operacional do sistema, o líquido é transferido para o tanque de alimentação (Tanque 2), que serve também como um tanque de recirculação durante o processo. Uma outra bomba de recirculação (Bomba 2) é prevista para assegurar a homogeneização da fase líquida no Tanque 2 ao longo do processo. Do Tanque 2 a solução é conduzida, com uso de uma bomba de deslocamento positivo (Bomba 1), ao reator onde ocorre a oxidação termoquímica de compostos fenólicos. Os gases de combustão são rejeitados na atmosfera através de uma chaminé, tendo uma fração destes, ajustada pelo controle de uma válvula, injetada logo em seguida no Tanque 2. O objetivo do procedimento de recirculação dos resíduos térmicos da combustão é aquecer mais rapidamente a solução presente no tanque de recirculação e dissolver uma fração do oxigênio residual da combustão no meio reacional líquido, portanto, induzir o processo de oxidação termoquímica dos compostos fenólicos.

A estação semi-industrial para o tratamento de líquidos é operado no modo automático, fazendo uso de um software para monitorar e controlar as variáveis do processo. As vazões são medidas e controladas através de medidores de vazão mássica e por medidores de área variável em conjunto com válvulas de controle acionadas remotamente por um sistema supervisório. A pressão de saída da alimentação do gás natural é de 2,0 kgf/cm^2, seguido de uma redução para 1,0 kgf/cm^2 para combustão no queimador. Em paralelo, a medição das vazões dos gases é efetuada por meio de rotâmetros

analógicos. Durante a operação do sistema, a temperatura e o pH do efluente líquido no Tanque 2 são monitorados ao longo do tempo de operação do processo.

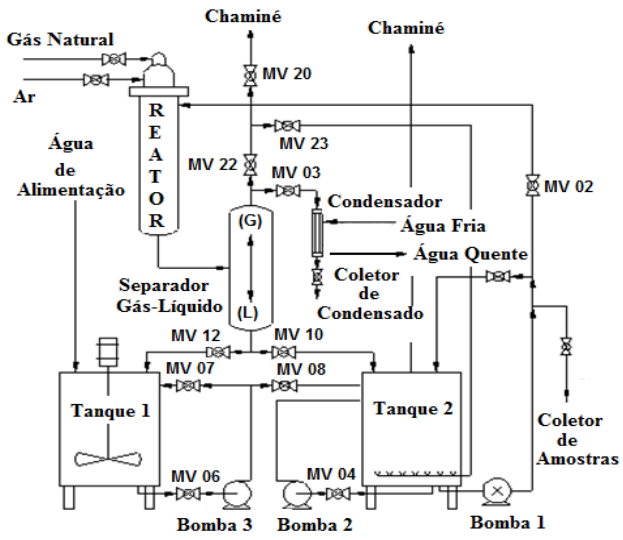


Figura 2: Esquema Sucinto da Estação Semi-Industrial de Tratamento de Efluentes Líquidos Fenólicos por Oxidação Termoquímica Usando a Técnica DiCTT.

O volume do efluente líquido sintético preparado nos experimentos foi de 250 L. Para cada ensaio, foram coletadas em diferentes tempos amostras em triplicadas com aproximadamente 250 mL de solução recolhidas em vasilhames plásticos e escuros e colocadas sob refrigeração. Uma amostra de 250 mL de água tratada e sem fenol (água da Companhia Pernambucana de Saneamento - COMPESA), foi também coletada a fim de representar o branco das soluções de fenol. Uma pequena fração da razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio de 50% foi introduzido, no tanque de alimentação (Tanque 1) para iniciar a reação de oxidação de fenol na fase aquosa. A estação opera em circuito fechado para a fase líquida, sendo que o efluente orgânico injetado a partir do Tanque 2 retorna para o mesmo após passar pelo reator e separador Gás/Líquido. A coleta das amostras líquidas para análise foi efetuada através de um coletor situado logo no início da tubulação ligando o Tanque 2 de alimentação e a entrada do reator (Figura 2).

2.2 Métodos Analíticos

2.2.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Concentrações de compostos orgânicos (fenol) e intermediários aromáticos instáveis (catecol e hidroquinona) foram monitoradas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - CLAE, modelo Shimadzu (bomba LC-20AT, sistema de degaseificador DGU-20AS), com dados de aquisição integrados, usando um detector UV e coluna CLC-ODS (M)/(C-18) de (150 mm de comprimento e 4,6 de diâmetro, Shimadzu). O modo de eluição usado (isocrático) foi aplicado nas seguintes condições: temperatura do forno 40 ^{0}C, volume de injeção 20 µL, vazão da fase móvel 1,0 mL/min, comprimento de onda do detector UV (270 nm) para identificar o fenol, catecol e hidroquinona e composição da fase móvel 20% acetonitrila e 80% água (Milli-Qui). Os reagentes utilizados foram: fenol (99% P.A.), peróxido de hidrogênio (35% P.A.) (marca DINÂMICA), respectivamente, e acetonitrila UV/HPLC (99,9% P.A.) (marca VETEC).

2.2.2 Carbono Orgânico Total (TOC)

Para avaliação quantitativa do processo de mineralização do fenol, medidas de teores de Carbono Orgânico Total (TOC) foram monitoradas usando um analisador de TOC, modelo TOC-Vcsh da Shimadzu, com catalisador de alta sensibilidade (4 ppb - 25.000 ppm). O TOC é a subtração de Carbono Total (TC) e carbono inorgânico (IC). Na determinação de Carbono Total, a amostra é injetada e conduzida para um tubo de combustão a 680^{0}C contendo platina suportada em alumina até a sua oxidação catalítica em CO_2. Durante a determinação de carbono inorgânico, a amostra injetada reage com o ácido fosfórico (H_3PO_4) a 25%, e todo o carbono inorgânico é convertido em CO_2. O dióxido de carbono produzido, tanto na oxidação catalítica como proveniente de carbono inorgânico, é quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo [16].

2.3 Definições de Parâmetros Operacionais

A razão molar estequiométrica R fenol/peróxido de hidrogênio de 100% corresponde à completa mineralização de fenol de acordo com a estequiometria da equação (2) seguinte:

$$C_6H_5OH + 14\ H_2O_2 \rightarrow 6\ CO_2 + 17\ H_2O \qquad (2)$$

Razões molares de R (diferentes de 100%) são calculadas proporcionalmente conforme previsto pela estequiometria da equação (2).

Para cada mol de gás natural (metano) a ser oxidado por processo de combustão, é necessário, em condições estequiométricas, 9,881 moles de ar, conforme a equação (3) seguinte:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (3)$$

permitindo assim avaliar o excesso de ar (E) na combustão do gás natural e sua respectiva razão equivalente (Φ) de acordo com as equações (4) e (5) seguintes:

$$E = \frac{1}{9{,}881}\left(\frac{Q_{AR}}{Q_{GN}}\right) - 1 \qquad (4)$$

$$\phi = 9{,}881\left(\frac{Q_{GN}}{Q_{AR}}\right) \qquad (5)$$

Sendo:

Q_{GN}: Vazão volumétrica do gás natural;

Q_{AR}: Vazão volumétrica do ar.

A potência dissipada pelo queimador (P) pode ser avaliada de acordo com a equação (6) seguinte:

$$P = Q_{GN}.PCM \qquad (6)$$

Sendo:

PCM: Poder Calorífico Médio de Gás Natural = 34740 kJ/m^3 [17].

2.4 Definições das Grandezas Calculadas

A degradação do fenol (X_F), em %, e a conversão do TOC (X_T), em %, foram avaliadas conforme as equações (7) e (8) seguintes:

$$X_F = \left(\frac{Q_L.C_{Ph_0} - Q_L.C_{Ph} - F_G.C_{Phv}}{Q_L.C_{Ph_0}} \right).100 \quad (7)$$

$$X_T = \left(\frac{Q_L.TOC_0 - Q_L.TOC - F_G.TOC_v}{Q_L.(TOC_0 - TOC_B)} \right).100 \quad (8)$$

Sendo:

Q_L: Vazão volumétrica do efluente líquido;

F_G: Vazão mássica de ar seco;

C_{Ph0}: Concentração inicial do fenol no efluente líquido;

C_{ph}: Concentração do fenol no efluente líquido no ponto de amostragem no determinado instante;

C_{phv}: Concentração do fenol do condensado no determinado instante;

TOC_0: Carbono orgânico total inicial no efluente líquido;

TOC: Carbono orgânico total no efluente líquido no ponto de amostragem no determinado instante;

TOC_v: Carbono orgânico total do condensado no determinado instante;

TOC_B: Carbono orgânico total da água pura, antes da sua poluição sintética pelo fenol (Branco).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na quantificação do efeito do excesso de ar e da potência dissipada do queimador sobre a eficiência do processo de oxidação termoquímica DiCTT no tratamento de efluentes líquidos fenólicos são apresentados a seguir:

3.1 Efeito do excesso de ar

Para avaliar o efeito do excesso de ar (E) sobre a eficiência do processo de oxidação termoquímica, este foi variado de 10 a 40%. As variáveis das condições operacionais utilizadas neste estudo estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Características operacionais da unidade de tratamento de efluentes líquidos para o estudo da influência do excesso de ar.

P (kW)	E (%)	Φ (-)	Q_L (L/h)	Cph_0 (ppm)	R (%)
38,6	40	0,71	170	500	50
38,6	10	0,91	170	500	50
29,0	40	0,71	170	500	50
29,0	10	0,91	170	500	50

A Figura 3 apresenta os resultados da evolução do perfil temporal da temperatura e do pH do líquido presente no Tanque 2 nas condições operacionais indicadas na Tabela 1.

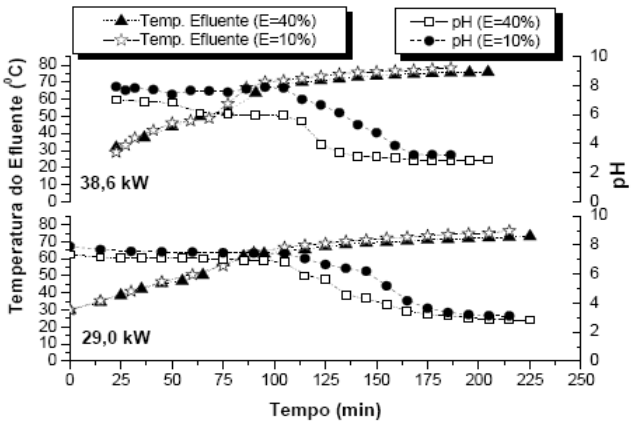


Figura 3: Evolução da temperatura e pH do efluente líquido presente no Tanque 2 em função do tempo operacional, para diferentes excesso de ar e potência do queimador. P = 38,6 e 29,0 kW; E = 10% (Φ = 0,91) e 40% (Φ=0,71); (Q_L) = 170 L/h; Cph_0= 500 ppm; (R)= 50 %.

A Figura 3 mostra que a elevação do excesso de ar de 10% **(**Φ=0,91) a 40% (Φ=0,71) não exerce influência significativa no aquecimento da fase líquida presente no Tanque 2, alcançando uma temperatura final de aproximadamente 345 K (72°C), independente da potência do queimador utilizada, 29 ou 38,6 kW. Observa-se também que o referido perfil apresenta duas etapas, uma primeira, de aproximadamente de 100 min, caracterizada por uma elevação rápida da temperatura em função do tempo e uma segunda, após 100 min de operação, apresentando uma taxa de aumento temporal da temperatura baixa. A evolução do pH no Tanque 2 identifica também as duas mesmas etapas observadas no tempo operacional de 100 min. As curvas de evolução do pH com o tempo operacional mostram que os valores de pH obtidos com excesso de ar de 40% são menores em comparação aos de 10% e que esta diferença aumenta com o aumento da potência do queimador. Tudo indica que o intervalo de tempo de 100 min corresponde ao período de indução da reação durante o qual a temperatura do líquido não é suficientemente elevada para provocar degradação significativa do fenol e produção de ácidos orgânicos (pH praticamente constante).

A Figura 4 apresenta os resultados da evolução da degradação do fenol ao longo do tempo nas condições operacionais representadas na Tabela 1. Esta figura mostra que o aumento do excesso de ar 10% **(**Φ=0,91) a 40% **(**Φ=0,71) não afetou o perfil de degradação de fenol, para a potência do queimador de

29 kW. No entanto, para a potência de 38,6 kW, ocorreu uma elevação significativa na taxa de oxidação do fenol, quando o excesso de ar passou de 10 a 40%. Todavia, a completa degradação do fenol, aproximadamente 99%, pode ser alcançada independentemente do excesso de ar (10 ou 40%) e da potência do queimador (29 ou 38,6 kW), respectivamente, num tempo operacional em torno de 225 min.

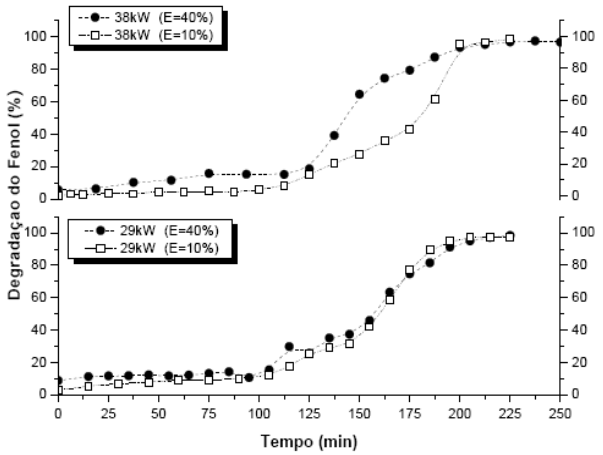


Figura 4: Evolução da degradação do fenol em função do tempo operacional. P = 38,6 e 29,0 kW; E = 10% (Φ = 0,91) e 40% (Φ=0,71); (Q_L) = 170 L/h; Cph_0 = 500 ppm; (R)= 50 %.

A Figura 5, apresentando os resultados da evolução da conversão do TOC ao longo do tempo operacional, evidencia que a diminuição do excesso de ar de 40 a 10% permite a obtenção de valores de conversão do TOC um pouco maiores a partir de um tempo operacional de aproximadamente 170 min, independentemente da potência de queimador usada, 29 ou 38,6 kW. Isto pode encontrar a sua explicação na quantidade de oxigênio transferida para a fase líquida após certo tempo de contato (em torno de 170 min) e seu ataque preferencial dos compostos orgânicos. Pois para um excesso de ar de 10%, o fluxo de oxigênio transferido é menor em comparação com 40%, sendo assim, a tendência de oxigênio é de atacar os ácidos, mais fáceis de converter, compostos de fim da linha das reações de oxidação do fenol [18], com conseqüente mineralização, formação de CO_2 e H_2O, e aumento da conversão do TOC. Todavia, para excessos de ar maiores, 40%, a quantidade de oxigênio transferida para a fase líquida se torna elevada com possibilidade de ataque dos anéis dos compostos aromáticos (fenol, catecol, hidroquinona, orto e para-benzoquinona, principalmente) aumentando assim a taxa de degradação do fenol, porém sem preferência grande de converter os não aromáticos.

Vale ressaltar agora que num primeiro tempo operacional de aproximadamente 100 min, tanto a degradação do fenol quanto a conversão do TOC não apresentaram valores significativos, indicando que este tempo corresponde de fato ao período de indução da reação, corroborando assim com as observações feitas com a elaboração dos perfis da temperatura e do pH do meio líquido (Figura 3).

A presença do excesso de ar, o qual é usado como um oxidante tem sido um parâmetro fundamental para a reação de formação de radicais. Além disso, a combinação do excesso de ar com o peróxido de hidrogênio contribui tanto na oxidação química quanto na degradação de contaminantes orgânicos resistentes ao tratamento de águas poluentes, conforme evidenciado por Tatibouet.; Guerloua, Fournier [19].

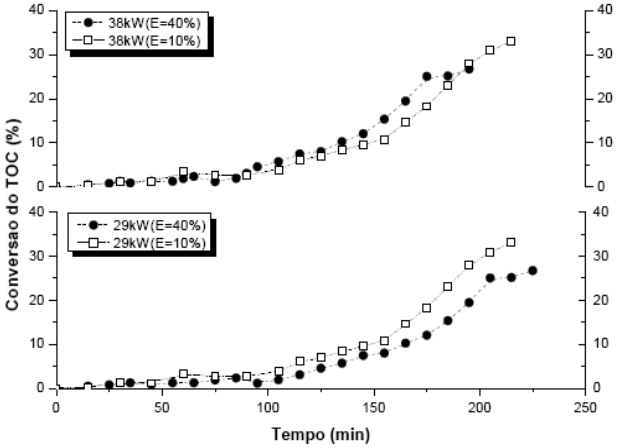
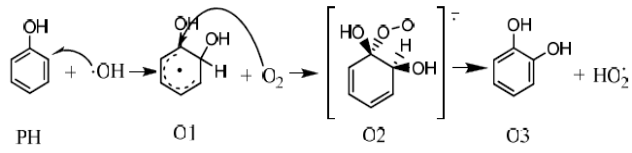
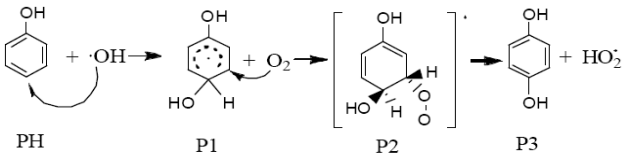


Figura 5: Evolução da degradação do fenol em função do tempo operacional. P = 38,6 e 29,0 kW; E = 10% (Φ = 0,91) e 40% (Φ=0,71); (Q_L) = 170 L/h; Cph_0 = 500 ppm; (R)= 50 %.

A primeira etapa do mecanismo de adição orto ao anel aromático envolve a conversão do fenol a catecol, em seguida na adição para ao anel envolve a formação de hidroquinona, dependendo da posição do ataque do radical hidroxila ao anel aromático. Mecanisticamente, as etapas dessas reações são bastante similares, conforme as equações (9) e (10) seguintes [20]:



(9)



(10)

Uma concentração equivalente de peróxido de hidrogênio é essencial para evitar efeitos destrutivos do excesso deste oxidante durante a etapa reacional com o fenol, pois espécies adultas podem reagir com intermediários, tais como radicais hidroxilas, que são responsáveis por uma oxidação direta do fenol. A reação de oxidação de fenol com oxigênio molecular é a equação (11) seguinte:

$$C_6H_5OH + 7O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O \quad (11)$$

A saturação com oxigênio molecular utilizados em alguns processos de tratamento de efluentes líquidos orgânicos pode produzir novos radicais através de uma variação de reações de recombinação. No sistema de Oxidação Úmida Catalítica de Peróxido (Catalytic Wet Peroxide Oxidation – CWPO), por exemplo, radicais •OH adicionais podem ser gerados a partir do oxigênio molecular ativado com hidrogênio [2]. Conseqüentemente, a presença de oxigênio pode então aumentar as etapas de propagação das reações radicalares,

propiciando a elevação da taxa de degradação do fenol. Contudo, outros tipos de gases nem sempre são importantes nas etapas reacionais. A degradação do fenol e a conversão do TOC, por exemplo, permanece baixo na presença de nitrogênio atmosférico, resultado inverso encontrado na degradação do fenol quando foi utilizado o ar atmosférico para as mesmas condições reacionais [21]. As seguintes equações (12) e (13) podem ser consideradas na etapa inicial da produção de radicais livres a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio [4]:

$$H_2O_2 \rightarrow 2\ \bullet OH \quad (12)$$

$$H_2O_2 + O_2 \rightarrow 2\ \bullet HO_2 \quad (13)$$

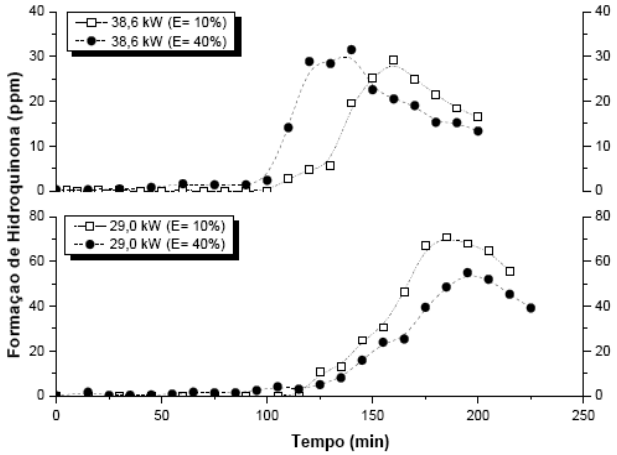


Figura 6: Evolução da concentração de hidroquinona em função do tempo operacional. P = 38,6 e 29,0 kW; E = 10% (Φ = 0,91) e 40% (Φ=0,71); (Q_L) = 170 L/h; Cph_0 = 500 ppm; (R)= 50 %.

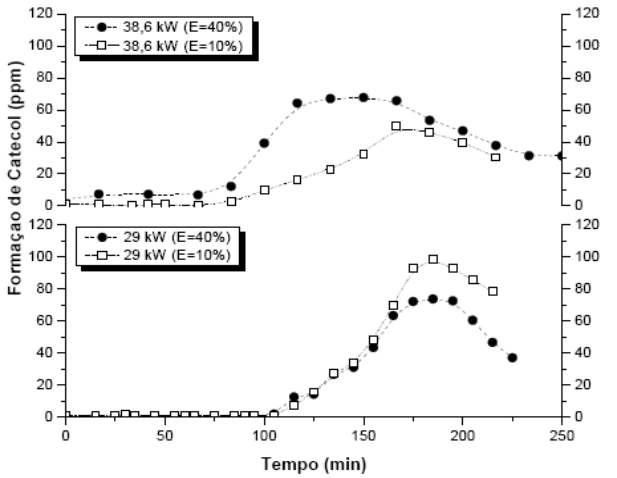


Figura 7: Evolução da degradação da concentração de catecol em função do tempo operacional. P = 38,6 e 29,0 kW; E = 10% (Φ = 0,91) e 40% (Φ=0,71); (Q_L) = 170 L/h; Cph_0 = 500 ppm; (R)= 50 %.

As Figuras 6 e 7 mostram que as concentrações de hidroquinona e catecol tornam-se quantificáveis após a primeira etapa "período de indução", cerca de 100 min, previamente identificados em estudos da evolução da temperatura e pH do efluente, da degradação de fenol e da conversão do Carbono Orgânico Total em função do tempo operacional. Após o período de indução, ocorre a segunda etapa da reação termoquímica de oxidação do fenol com velocidade alta. Após registro do máximo das concentrações da hidroquinona e catecol, observa-se imediatamente a redução não desprezível destas em todas as condições operacionais de excesso de ar e da potência de queimador experimentadas. Outro resultado que merece a atenção é que as quantidades de hidroquinona e catecol formadas na condição da potência de queimador de 29 kW são maiores em comparação com aquelas obtidas com 38,6 kW, visto que nessa última condição operacional partes da hidroquinona e catecol foram convertidas em ácidos com redução do pH, fato confirmado pelas medições do potencial hidrogeniônico (Figura 3).

3.2 Efeito da potência dissipada do queimador

Para investigar o efeito da potência dissipada do queimador sobre a eficiência do processo de oxidação termoquímica, esta foi variada em 19,3; 29,0 e 38,6 kW. As variáveis das condições operacionais utilizadas neste estudo estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Características operacionais da unidade de tratamento de efluentes líquidos para o estudo da influência da potência do queimador.

P (kW)	E (%)	Φ (-)	Q_L (L/h)	Cph_0 (ppm)	R (%)
38,6	10	0,91	170	500	50
29,0	10	0,91	170	500	50
19,3	10	0,91	170	500	50

A Figura 8 apresenta os resultados da evolução da temperatura e pH do efluente líquido presente no Tanque 2 ao longo do tempo nas condições operacionais resumidas na Tabela 2.

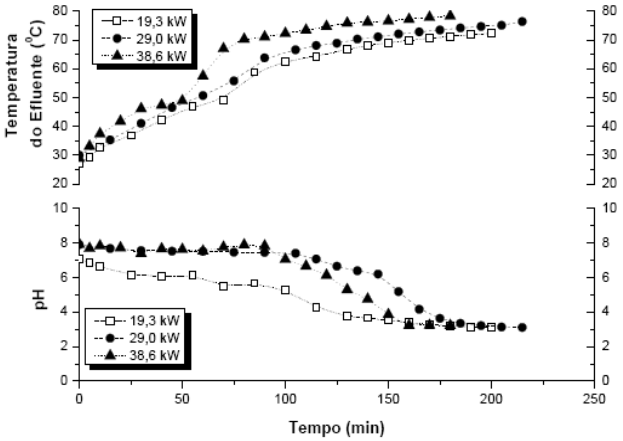


Figura 8: Evolução da temperatura e pH do efluente líquido em função do tempo operacional, para diferentes potência do queimador. P = 19,3; 29,0 e 38,6 kW; E = 10% (Φ = 0,91); (Q_L)= 170 L/h; Cph_0= 500 ppm; (R)= 50 %.

A Figura 8 mostra que a potência dissipada pelo sistema de combustão não exerce influência significativa no aquecimento da fase líquida presente no Tanque 2 para valores de 19,3 e 29,0 kW. Todavia, nota-se que para uma potência de 38,6kW, a velocidade de aquecimento do líquido apresenta um perfil um pouco mais pronunciado, porém, alcançando no final do processo a mesma temperatura de aproximadamente 350 K

(77°C). Já a evolução do pH envolve um mecanismo diferenciado, conduzindo, contudo, ao mesmo valor no final do processo (pH = 3).

A redução do pH apresentada pela Figura 8 é uma forte indicação que o tratamento por oxidação termoquímica do efluente contaminado por fenol, inicialmente com pH = 8, conduziu a formação de espécies químicas de natureza ácida, levando a um valor de pH final de 3. Tal hipótese encontra o seu apoio pela elaboração dos perfis de degradação do fenol com taxas elevadas, quase 100% (Figura 9), porém a conversão de Carbono Orgânico Total no final do processo ainda apresenta valores baixos, na faixa de 30 a 35% (Figura 10). Isso sugere que grande parte do teor de fenol é convertida em outros compostos orgânicos que não sejam CO2 e H2O, visto que a taxa de mineralização não passa de 35%.

Ficou também evidenciado pelas Figuras 9 e 10 que a potência dissipada no processo reacional gás/líquido exerce uma influência não desprezível na velocidade de degradação do fenol e conversão do TOC.

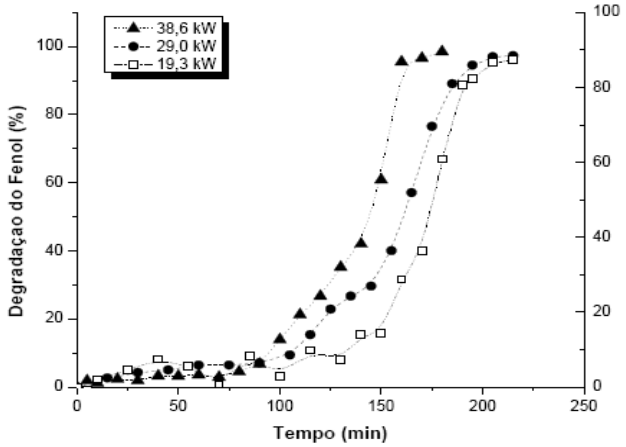


Figura 9: Evolução da degradação do fenol em função do tempo operacional para três diferentes potências fornecidas pelo queimador. P = 19,3; 29,0 e 38,6 kW; E = 10% (Φ = 0,91); (Q_L)= 170 L/h; Cph_0= 500 ppm; (R)= 50 %.

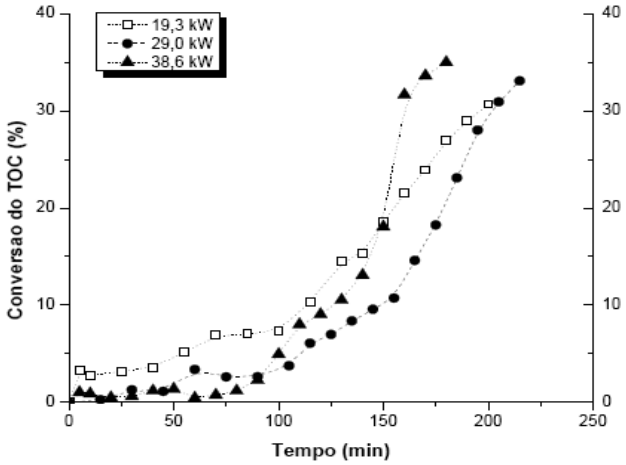


Figura 10: Evolução da conversão do TOC em função do tempo operacional para três diferentes potências fornecidas pelo queimador. P = 19,3; 29,0 e 38,6 kW; E = 10% (Φ = 0,91); (Q_L)= 170 L/h; Cph_0= 500 ppm; (R)= 50 %.

As Figuras 11 e 12 mostram que o pH afeta a duração do período de indução, primeira etapa do processo reacional, e a velocidade de formação dos intermediários. Constate-se que o processo de tratamento do fenol com uso de uma potência de queimador de 19,3 kW envolve um pH inicial das soluções reacionais de 7 conduzindo no começo a uma velocidade de reação lenta que se torna rápida a partir de um tempo operacional em torno de 50 min, correspondendo ao fim da etapa de indução, com um valor de pH de 6,2, iniciando a formação significativa de hidroquinona (Figura 11) e catecol (Figura 12) cuja parte deles é transformada em ácidos reduzindo, por sua vez, o pH das soluções reacionais até 3 e auto-favorecendo a velocidade de produção de hidroquinona e catecol. Após um tempo de 150 min, termina a produção de hidroquinona e catecol e estabiliza o valor de pH em 3. Logo em seguida a concentração do hidroquinona e catecol começam a diminuir e o pH continua apresentando o mesmo valor de 3, indicando-se uma transformação da hidroquinona e catecol em produtos que não sejam ácidos, provavelmente aldeídos (glioxal por exemplo no caso da hidroquinona e catecol) e alcenos (1,4 dioxo 2-buteno por exemplo no caso da hidroquinona).

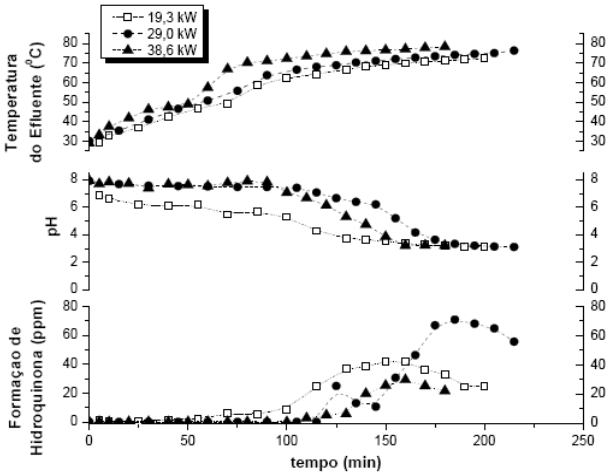


Figura 11: Evolução da concentração de hidroquinona em função do tempo operacional, para três diferentes potências fornecidas pelo queimador. P = 19,3; 29,0 e 38,6 kW; E = 10% (Φ = 0,91); (Q_L)= 170 L/h; Cph_0= 500 ppm; (R)= 50 %.

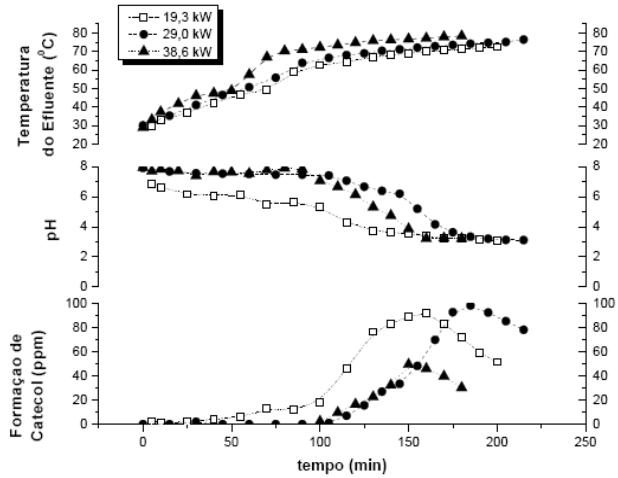


Figura 12: Evolução da concentração de catecol em função do tempo operacional, para três diferentes potências fornecidas pelo queimador. P = 19,3; 29,0 e 38,6 kW; E = 10% (Φ = 0,91); (Q_L)= 170 L/h; Cph_0= 500 ppm; (R)= 50 %.

4. CONCLUSÃO

A avaliação das capacidades do processo DiCTT no tratamento de efluentes líquidos fenólicos desenvolvido na estação semi-industrial, com análise do efeito do excesso de ar de combustão e da potência dissipada pelo queimador de gás natural, permite concluir que:

- A degradação completa do fenol pode ser atingida, após 225 min de operação do processo, independentemente do valor do excesso do ar (10 ou 40%) e da potência do queimador (29 ou 38,6 kW);

- A conversão de TOC apresenta valores maiores com a diminuição do excesso de ar de 40 a 10%, independentemente da potência de queimador usada, 29 ou 38,6 kW, após um tempo operacional em torno de 175 min. A conversão mais elevada do TOC, 35%, é obtida com o excesso de ar de 10% e a potência de 38,6 kW após um tempo de aproximadamente 180 min;
- A redução do excesso de ar de 40 para 10%, para uma potência do queimador de 29 kW, permite a elevação da taxa de formação da hidroquinona, resultado inverso ao obtido com a potência de 38,6 kW. Um comportamento análogo é observado em relação à produção do catecol;

- A elevação da potência dissipada do queimador de 19,3 a 38.6 kW permite a redução do tempo operacional do processo para uma degradação do fenol de 100% e uma conversão do TOC de 35%, de aproximadamente 225 a 180 min;

- O inicio da formação da hidroquinona e do catecol é obtido a partir de aproximadamente 50 min de operação com uso da potência de 19,3 kW e excesso de ar de 10%, enquanto que o inicio de fim da produção desses intermediários aromáticos é observado após um tempo de aproximadamente 150 min;

- As concentrações de formação da hidroquinona e catecol obtidas com uso da potência de 38,6 kW são menores em comparação às quantificadas com a potência de 29 kW, para o mesmo excesso de ar de 10%. Conforme já observado para a potência de 19,3 kW, as concentrações desses intermediários aromáticos começam também a diminuir, após um tempo operacional aproximadamente idêntico, de 150 min, mantendo um valor de pH também constante e igual a 3;

- Por fim, foram identificadas as condições ótimas do processo DiCTT na degradação do fenol, acima de 99%, e na conversão de TOC, aproximadamente 35%, e são as seguintes: potência do queimador 38,6 kW e excesso de ar de 40%, para uma vazão do efluente líquido de 170L/h, uma concentração inicial de fenol de 500 ppm e uma razão molar estequiométrica fenol/peróxido de hidrogênio de 50%.

Agradecimentos

Os autores desejam expressar seus agradecimentos à Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP/Ministério da Ciência e Tecnologia MCT-Brasil e a PETROBRÁS para o apoio financeiro no desenvolvimento desta pesquisa e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq do Brasil pela concessão de bolsas de pesquisa.

REFERENCES

[1] G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi, “Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments”, Journal of Hazardous Materials, Vol. 160, 2008, pp. 265-288.
[2] M. Benali, C. Guy, “Thermochemical oxidation of phenolic-laden liquid effluent models”, Journal of Environmental Engineering Science, Vol. 6, 2007, pp. 543-552.
[3] S.T. Kolaczkowski, F.J. Beltran, D.B. McLurgh, F.J. Rivas, “Wet air oxidation of phenol: Factors that may influence global kinetics”, Process Safety and Environmental Protection, Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part B, Vol. 75, No 4, 1997, pp 257-265.
[4] R.-M. Liou, S.-H. Chen, M.-Y. Hung, C.-S. Hsu, J.-Y. Lai, “Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol”, Chemosphere, Vol. 59, 2005, pp. 117-125.
[5] S.G. Poulopoulos, F. Arvanitakis, C.J. Philippopoulos, “Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide”, Journal of Hazardous materials, Vol. B129, 2006, pp. 64-68.
[6] P. Cañizares, J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo, C. Sáez, “Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes”, Water Research, Vol. 39, 2005, pp. 2687-2703.
[7] J. L. Acero, F.J. Benitez, A.I. Leal, F.J. Real, “Removal of phenolic compounds in water by ultrafiltration membrane treatments”, Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, Vol. 40, 2005, pp. 1585-1603.
[8] P. Cañizares, F. Martínez, J. García-Gómez, M.A. Rodrigo, “Combined electrooxidation and assisted electrochemical coagulation of aqueous phenol wastes”, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 32, 2002, pp. 1241-1246.
[9] S.K. Srivastava, R. Tyagi, “Competitive adsorption of substituted phenols by activated carbon developed from the fertilizer waste slurry”, Water Research, Vol. 29, 1995, pp. 483-488.
[10] S. Chen, Z.P. Xu, Q. Zhang, G.Q.M. Lu, Z.P. Hao, S. Liu, “Studies on adsorption of phenol and 4-nitrophenol on MgAl-mixed oxide derived from MgAl-layered double hydroxide”, Separation and Purification Technology, Vol. 67, 2009, pp. 194-200.
[11] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M.A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, “Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review”, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 47, 2004, pp. 219-256.
[12] Jr.A. Machulek, J.E.F. Moraes, C. Vautier-Giongo, C.A. Silverio, L.C. Friedrich, C.A.O. Nascimento, M.C. Gonzalez, F.H. Quina, “Abatement of the inhibitory effect of chloride anions on the photo-Fenton process”, Environmental Science and Technology, Vol. 41, No. 24, 2007, pp. 8459-8463.
[13] C. Guy, M. Benali, E. Ostiguy, “Free radical oxidation process and installation for treating liquid effluents contaminated by organic substances”, Canadian Patent, 2002, No. 2187982.
[14] M. Benali, I. Hugron, M. Morin, C. Guy, “A novel gas technology for treatment of harzadous aqueous waste streams”, Symposium on Energy Engineering, 2000, pp. 9-13.
[15] O. Primo, M.J. Rivero, I. Ortiz, A. Irabien, “Mathematical modelling of phenol photooxidation: Kinetics of the process

toxicity", Chemical Engineering Journal, Vol. 134, 2007, pp. 23-28.
[16] J.C.L. Fonseca, M.R.A. Silva, I.R. Bautitz, R.F.P. Nogueira, M.R.R. Marchi, "Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT)", Ecletica Quimica, Vol. 31, No. 3, 2006, pp. 47-52.
[17] COMPANHIA PERNAMBUCANA DE GÁS, COPERGÁS. 2009. Disponível em: <http://www.copergas.com.br/site/ctudo-conteudo.asp?idsecao= 4>. Acesso em: 03 abr. 2009.
[18] H.R. Delvin, I.J. Harris, "Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen", Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 23, 1984, pp. 387-392.
[19] J.-M. Tatibouet, E. Guerloua, J. Fournier, "Catalytic oxidation of phenol by hydrogen peroxide over a pillared clay containing iron. Active species and pH effect", Topics in Catalysis, Vol. 33, 2005, pp. 225–232.
[20] B. Ramos, "Aplicação de modelagem molecular em engenharia química: investigação do mecanismo de degradação do fenol em processos oxidativos avançados", Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.
[21] J. Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, A. Majeste, J.M. Tatibouet, A. Louloudi, N. Papayannakos, N.H. Gangas, "Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al–Fe) pillared clays", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 27, 2000, pp. 225–230.

Capítulo 8:

Anexos

ANEXO A

A.1 Características e Propriedades do Gás Natural

O gás natural é incolor, inodoro, insípido e apresenta densidade inferior a um, possui poder calorífico entre 8.000 e 10.000 kcal/m^3, dependendo dos teores de pesados, apresenta baixo ponto de vaporização, e seu limite de inflamabilidade na mistura gás/ar é maior quando comparado com outros gases combustíveis. A Resolução Nº 16 de 17 de junho de 2008 da Agência Nacional do Petróleo (ANP) no Brasil, especifica o gás natural para ser comercializado e transportado. Para ser distribuído, o gás natural costuma passar por um processo de odorização, a fim de garantir uma maior segurança para os compradores, no que diz respeito a um vazamento deste combustível, caso ocorra. O gás natural é fornecido através de um sistema de tubulações (ANP, 2008).

É um gás encontrado naturalmente no subsolo, apresentando o metano em sua composição superior a 70% em volume. Dependendo da produção, condicionamento e transporte esse gás pode apresentar também diferentes composições em sua mistura, como exemplo, hidrocarbonetos parafínicos tais como o etano, propano e butano, podendo apresentar nitrogênio, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio em sua composição. Teores do gás argônio, hidrogênio e hélio também podem estar presentes (LIMA FILHO, 2010).

As Tabelas A.1 e A.2 mostram as principais propriedades e composição do Gás Natural (GN), respectivamente, oriundo da Companhia Pernambucana de Gás (COPERGÁS), utilizada no presente trabalho de pesquisa como combustível.

Tabela A.1: Propriedades do gás natural utilizado neste trabalho de pesquisa.

Propriedades do GN	Valor Médio
Poder calorífico superior	9400 Kcal/m³
Poder calorífico inferior	8500 Kcal/m³
Densidade relativa	0,63 Kg/m³
Massa específica	0,78 Kg/m^3
Peso molecular médio	18,064 g/mol
Fator de compressibilidade R-K	0,9973
Viscosidade	0,010816 cP
Cp/Cv	1,2816
Ponto de orvalho	- 56 ºC
Ponto de ignição	482 – 632ºC
Limite inferior de inflamabilidade da mistura	5 % vol Ar
Limite superior de inflamabilidade da mistura	15 % vol Ar

Fonte: Copergás (2009). (T=20 ^{0}C e P= 1 atm)

Tabela A.2: Composição típica do gás natural utilizado nesta pesquisa.

Composição do GN	Fórmula	Volume (%)
Metano	CH_4	89,24
Etano	C_2H_6	7,86
Propano	C_3H_8	0,24
Butano e mais pesados	C_4H_{10}+n(C_NH_N)	0,05
Nitrogênio	N_2	1,34
Dióxido de Carbono	CO_2	1,25
Oxigênio	O_2	0,02

ANEXO B

B.1 Condições Operacionais do processo DiCTT da chama de combustão

A fim de avaliar as melhores condições operacionais da chama de combustão capaz de promover o melhor desempenho do processo DiCTT, foi utilizada a fração de mistura para definir as fronteiras da chama, uma vez que está relacionada à razão equivalente (ϕ) pela Equação 1.1:

$$f = \frac{\Phi}{(A/F) + \Phi} \tag{1.1}$$

sendo (A/F) a razão ar-combustível para o combustível saindo do bico do sistema de combustão (queimador).

A fronteira da chama foi definida pela localização onde a fração de mistura assumiu o valor estequiométrico, como definido pela Equação 1.2:

$$f = \frac{1}{(A/F)_{esteq.} + 1} \tag{1.2}$$

sendo $(A/F)_{esteq}$ a razão ar-combustível estequiométrica, cujos valores dependem da natureza do combustível e alguns resultados apresentados na Tabela B.1.

Tabela B.1: Valores da razão combustível-comburente para diferentes gases em base mássica e volumétrica.

Combustível	Razão $(A/F)_{esteq}$ em base volumétrica	Razão $(A/F)_{esteq}$ em base mássica
Metano	9,53	17,20
Etano	16,68	15,90
Propano	23,82	15,25
Butano	30,97	14,98
Gás Natural	9,88	16,09

*Calculado a partir da composição apresentada na Tabela

ANEXO C

C.1 Cálculo do Excesso de Ar e Razão Equivalente

A partir de um mecanismo reacional simplificado, a combustão do Gás Natural é considerada composta pelas seguintes reações:

$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$ (1.3)

$C_2H_6 + 3{,}5\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 3\ H_2O$ (1.4)

$C_3H_8 + 5\ O_2 \rightarrow 3\ CO_2 + 4H_2O$ (1.5)

De uma maneira geral, pode-se dizer que:

$$\nu_c C + \nu_{O_2} O_2 \rightarrow \nu_{CO_2} CO_2 + \nu_{H_2O} H_2O \quad (1.6)$$

Sendo ν_i corresponde ao coeficiente estequiométrico da espécie “i”, e C representa um determinado hidrocarboneto. Pela estequiometria da reação, para oxidar por meio de combustão ν_c moles do Hidrocarboneto C, é necessário ν_{O_2} moles de Oxigênio. Como o excesso de ar é composto de 21% de oxigênio, para a mesma reação é necessário $\frac{\nu_{O_2}}{0{,}21}$ moles de ar. Então:

$$n_{AR}^{CH_4} = \frac{2}{0{,}21} = 9{,}524 \quad (1.7)$$

$$n_{AR}^{C_2H_6} = \frac{3{,}5}{0{,}21} = 16{,}667 \quad (1.8)$$

$$n_{AR}^{C_3H_8} = \frac{5}{0{,}21} = 23{,}810 \quad (1.9)$$

Sendo, $n_{AR}^{CH_4}$, $n_{AR}^{C_2H_6}$ e $n_{AR}^{C_3H_8}$, respectivamente, o número de moles de ar necessários para a combustão de metano, etano e propano. Ou seja, para a combustão estequiométrica do metano, é necessário 9,524 moles de oxigênio, assim como para a combustão estequiométrica do etano e do propano são necessários 16,667 e 23,810 moles de oxigênio respectivamente. Sabendo a composição do combustível é possível calcular o número de moles necessário para a combustão estequiométrica do Gás Natural:

$$n_{AR} = 0{,}89 \text{ x } n_{AR}^{CH_4} + 0{,}080 \text{ x } n_{AR}^{C_2H_6} + 0{,}003 \text{ x } n_{AR}^{C_3H_8} \quad (1.10)$$

$$n_{AR} = 9{,}881 \quad (1.11)$$

ou seja, para cada mol de gás natural a ser oxidado por processo de combustão, é necessário, em condições estequiométricas, 9,881 moles de ar, podendo ser escrita a seguinte relação:

$$n_{AR} = 9{,}881\, n_{GN} \quad (1.12)$$

Uma vez que no momento da reação, os gases se encontram nas mesmas condições de temperatura e pressão, obtêm-se a seguinte relação:

$$\dot{V}_{AR} = 9{,}881\, \dot{V}_{GN} \quad (1.13)$$

Ou seja,

$$Q_{AR}^{Esteq.} = 9{,}881\, Q_{GN} \quad (1.14)$$

Fazendo uso da equação (A 1.14), obtem-se:

$$E = \frac{1}{9{,}881}\left(\frac{Q_{AR}}{Q_{GN}}\right) - 1 \qquad (1.15)$$

Sendo, a razão equivalente (ϕ) definida como:

$$\Phi = 9{,}881\left(\frac{Q_{GN}}{Q_{AR}}\right) \qquad (1.16)$$

A Tabela C.1 apresenta possíveis valores de excesso de ar e de vazão de gás natural que podem ser utilizadas em diversos prcessos industriais.

A Tabela C.1: Valores referentes de excesso de ar e de vazão de gás natural.

E (%)	**Q_{GN} (m^3/h)**					**ϕ**
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	
	Q_{AR} (m^3/h)					
-90	0,99	1,98	2,96	3,95	4,94	10,00
-80	1,98	3,95	5,93	7,90	9,88	5,00
-70	2,96	5,93	8,89	11,86	14,82	3,33
-60	3,95	7,90	11,86	15,81	19,76	2,50
-50	4,94	9,88	14,82	19,76	24,70	2,00
-3	5,93	11,86	17,79	23,71	29,64	1,67
-25	6,92	13,83	20,75	27,67	34,58	1,43
-15	7,90	15,81	23,71	31,62	39,52	1,25
-5	8,89	17,79	26,68	35,57	44,46	1,11
0	9,88	19,76	29,64	39,52	49,41	1,00
10	10,87	21,74	32,61	43,48	54,35	0,91
20	11,86	23,71	35,57	47,43	59,29	0,83
30	12,85	25,69	38,54	51,38	64,23	0,77
40	13,83	27,67	41,50	55,33	69,17	0,71
50	14,82	29,64	44,46	59,29	74,11	0,67
60	15,81	31,62	47,43	63,24	79,05	0,63
70	16,80	33,60	50,39	67,19	83,99	0,59
80	17,79	35,57	53,36	71,14	88,93	0,56
90	18,77	37,55	56,32	75,10	93,87	0,53
100	19,76	39,52	59,29	79,05	98,81	0,50