

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DE POLUENTES FENÓLICOS PRESENTES EM EFLUENTES DE INDÚSTRIAS PETROQUÍMICAS

André Luís Novais Mota¹, Cinthia Tiemi Muranaka², José Ermírio Ferreira de Moraes², Cláudio Augusto Oller do Nascimento² e Osvaldo Chivavone-Filho¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Departamento de Engenharia Química – PPGEQ, Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal-RN, 59072-970, andremota@eq.ufrn.br

² Universidade de São Paulo (USP), Departamento de Engenharia Química – Escola Politécnica, Cidade Universitária, São Paulo-SP, 05508-900, jefm@lscp.pqi.ep.usp.br

Resumo – O petróleo é composto por uma mistura de vários hidrocarbonetos. Dentre eles, os compostos orgânicos aromáticos são os que apresentam a maior perigo ao meio aquático, pois, além de serem extremamente tóxicos, apresentam um alto grau de solubilidade em água. O fenol é um poluente bastante tóxico e comum em efluentes gerados por refinarias de petróleo e indústrias petroquímicas. Devido à sua alta toxicidade e baixa biodegradabilidade, efluentes contendo compostos fenólicos precisam ser especialmente tratados antes de serem dispostos no meio. Contudo, métodos convencionais de tratamentos não podem ser aplicados, pois estes poluentes em determinadas concentrações não são apropriados para um tratamento biológico. No presente trabalho foi proposta uma alternativa para o tratamento de efluentes fenólicos com o emprego do processo foto-Fenton, um tipo de processo oxidativo avançado (POA), os quais são processos de tratamentos de efluentes baseados na formação de espécies reativas oxidantes (radicais hidroxila) capazes de degradar eficientemente poluentes orgânicos presentes em águas. Foram estudados os efeitos da concentração dos reagentes e da intensidade de luz incidente na degradação do fenol em meio aquoso, utilizando um reator fotoquímico multi-lâmpadas.

Palavras-Chave: processo foto-Fenton; degradação; fenol; reator fotoquímico

Abstract – Petroleum is composed of hydrocarbon molecules. Among them, the aromatic compounds are the ones that present the largest danger to the aquatic environment, because they are extremely toxic and present a high solubility in water. Phenol is very toxic and common pollutant present in effluents generated by oil refineries and petrochemical industries. Due to its high toxicity and low biodegradability, wastewaters containing phenolic compounds need to especially be treated before disposal in the environment. However, conventional biological methods cannot be applied for the treatment of the effluent, because these pollutant in certain concentrations are not appropriate for a biological treatment. The present work shows an alternative proposed for the treatment of phenolic effluents with the use of the process foto-Fenton, a type of advanced oxidation process (POA), which are processes of wastewater treatment based on the formation of reactive oxidizing species (hydroxyl radicals), able to efficiently degrade the organic pollutants of a wastewater stream. The analyzed process parameters were the concentrations of the reagents and of the intensity of incident light in the degradation of the phenol in aqueous solution, using a multi-lamp photo-reactor.

Keywords: foto-Fenton process; degradation; phenol; photochemical reactor

1. Introdução

Na indústria do petróleo, os componentes orgânicos naturais do petróleo geralmente apresentam algum grau de solubilidade. Os dados apresentados por Ramalho (1992), indicam que o petróleo possui uma complexidade química bastante elevada e, em alguns casos, possuindo mais de 10.000 componentes, variando desde os compostos orgânicos mais simples, como o metano, até as grandes e complexas moléculas dos asfaltenos. Entre os compostos orgânicos mais solúveis e tóxicos destacam-se os aromáticos tais como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xilenos (BTX), fenóis, etc. A remoção destes compostos dissolvidos é extremamente difícil e, devido à toxicidade destes compostos, a utilização direta de um tratamento biológico não é possível, sendo necessário o uso de processos químicos especiais tais como a extração por solventes aliado a um posterior tratamento biológico.

Dentre os diversos tipos de tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos tóxicos, os chamados Processos Oxidativos Avançados vêm se destacando como uma poderosa ferramenta aplicada na degradação destes poluentes, havendo diversas fontes de referências da utilização destes processos no tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos tóxicos (Bolton et al, 1995; Safarzadeh-Amiri et al., 1997; Sýkora et al., 1997; Herrmann et al., 1999; Ghaly et al., 2001; Philippopoulos e Pouloupoulos, 2003; Kavitha e Palanivelu, 2004; Lopez et al., 2004; Pera-Titus et al., 2004; Salah et al., 2004). Os processos oxidativos avançados (POA) são tratamentos baseados na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), substâncias altamente oxidantes capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos. A principal vantagem destes tipos de processos é a completa destruição dos contaminantes e/ou a conversão em produtos não agressivos e biodegradáveis, como CO_2 , água e sais inorgânicos.

O processo foto-Fenton consiste na combinação de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos, na presença de luz UV-vísivel. Seu mecanismo reacional consiste na decomposição do peróxido de hidrogênio, em meio ácido, na presença de íons ferrosos, levando à formação de radicais hidroxila. A função da luz consiste em regenerar os íons ferrosos que são convertidos a íons férricos final da reação de Fenton. Além da destruição de resíduos tóxicos, este sistema pode ser apropriadamente utilizado para descolorização e/ou remoção de odores de algumas substâncias, como citado por Gogate e Pandit (2004).

Segundo Fallmann et al. (1999) e reforçado por Malato et al. (2002), uma das principais vantagens do processo foto-Fenton é, enquanto a maioria dos processos fotoquímicos opera com luz UV ou próximo dela (300 – 400 nm), o mesmo apresenta uma maior sensibilidade à luz de um comprimento de onda de até 600nm (35% da irradiação solar), o que possibilita a utilização da luz solar ou de lâmpadas que emitem luz nesta região do UV, como as lâmpadas fluorescentes de luz negra (*black light*). A profundidade de penetração da luz é alta e o contato entre poluente e o agente oxidante é bastante intenso, devido à fase homogênea da solução. As desvantagens deste processo são os baixos valores de pH requeridos (normalmente abaixo de 4) e a necessidade de remoção de ferro após a reação, mas que ser evitado pela retenção de ferro, por exemplo, por meio de membranas filtrantes.

O presente trabalho propõe a aplicação do processo foto-Fenton como alternativa para o tratamento de efluentes contendo fenol, poluente bastante comum nas indústrias petroquímicas, utilizando um reator fotoquímico composto de 12 lâmpadas fluorescentes de luz negra (*black light*, 40 W) usadas como fonte de radiação UV. Este tipo de lâmpada apresenta a vantagem de ter um custo bastante reduzido quando comparado aos outros tipos de fontes de radiação UV (lâmpadas especiais de vapor de mercúrio). Neste trabalho foram estudados a influência de algumas variáveis do sistema no comportamento da degradação do fenol em meio aquosos, utilizando a metodologia do planejamento experimental.

2. Materiais e Métodos

2.1. Reagentes

Para a realização dos experimentos foi necessária a utilização dos seguintes reagentes: sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%), ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) e fenol, como poluente modelo. Foi utilizada também uma solução inibidora do sistema foto-Fenton, consistindo de uma mistura de iodeto de potássio (KI; 0,1M), sulfito de sódio (Na_2SO_3 ; 0,1M) e hidróxido de sódio (NaOH; 0,1M).

2.2. Metodologia experimental

A metodologia utilizada nos ensaios experimentais consistiu na adição de 100 mgC/L de fenol diluído em 9,8 L de água destilada no tanque de mistura, seguido do acionamento da bomba de circulação. O pH inicial da solução foi ajustado para 3 (pH ótimo para a reação de foto-Fenton), com a adição de H_2SO_4 concentrado. O tempo de reação foi iniciado com a adição da solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (diluído em 100 mL), preparada previamente em um balão volumétrico, e do H_2O_2 , este último, sendo adicionado em 4 partes iguais (no início e a cada 30 minutos de reação). A temperatura e o pH do efluente foram constantemente monitorados por meio de um termômetro digital e um medidor de pH. Amostras de 5mL foram coletadas ao longo de cada ensaio experimental com o auxílio de uma seringa. Um esquema do reator fotoquímico utilizado é mostrado na Figura 1.

Os experimentos para verificar a influência dos reagentes (íons ferrosos e H_2O_2) na degradação do fenol foram realizados segundo a metodologia do planejamento experimental fatorial (2^2) ampliado (do tipo estrela), proposto por Barros et al. (2002). A Figura 2 mostra um esquema da região a ser analisada pelo planejamento experimental,

perfazendo um total de 11 experimentos, e a Tabela 1, mostra os valores absolutos para a concentração de íons ferrosos ($[\text{Fe}^{2+}]$) e de peróxido de hidrogênio ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) e os níveis codificados (x_1 e x_2) das variáveis deste planejamento. Sendo que x_1 refere-se à concentração de Fe^{2+} e x_2 a concentração de H_2O_2 .

Tabela 1. Valores das variáveis codificadas para o planejamento em estrela, onde x_1 refere-se à $[\text{Fe}^{2+}]$, x_2 à $[\text{H}_2\text{O}_2]$

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$[\text{Fe}^{2+}]$ (mM)	0,668	2,6	0,6668	2,6	1,634	1,634	1,634	0,268	1,634	3	1,634
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	46,36	46,36	173,64	173,64	110	110	110	110	200	110	20
x_1	-1	1	-1	1	0	0	0	-1,4	0	1,4	0
x_2	-1	-1	1	1	0	0	0	0	1,4	0	-1,4

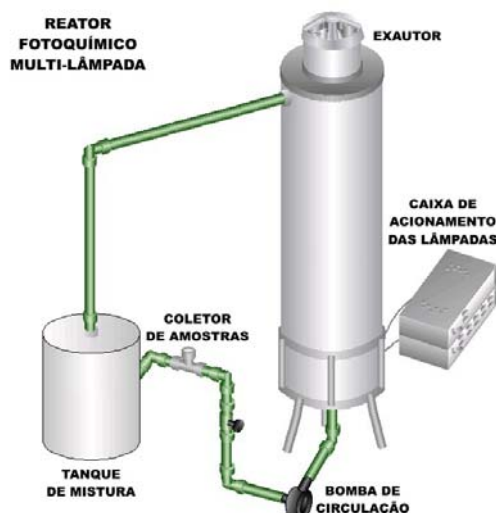


Figura 1. Sistema do reator fotoquímico.

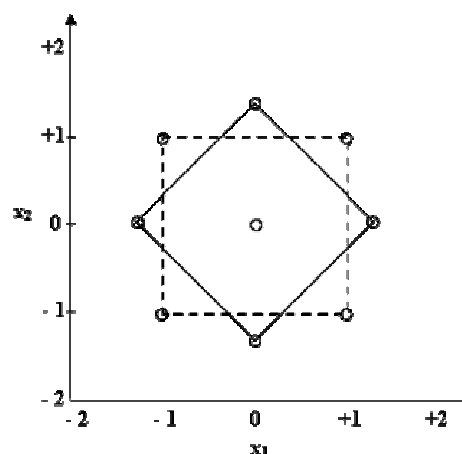


Figura 2. Esquema do planejamento experimental em estrela.

2.3. Método de análise

Foram adicionados 2mL de solução inibidora a cada amostra das seringas coletadas para precipitação do sal de ferro e, em seguida, filtrado, utilizando um filtro com membrana durapode ($0,22 \mu\text{m}$) acoplado na seringa para remoção do mesmo. Os filtrados obtidos foram analisados em um TOC (Shimadzu, 5000A). Este equipamento de análise permite obter dados bastante precisos quanto ao teor de carbono orgânico total (COT), em mgC/L.

3. Resultados e Discussões

3.1. Comparação dos processos: Fenton, foto-Fenton, fotólise e UV/ H_2O_2

O diagrama da Figura 3 compara 4 tipos diferentes de processos oxidativos quanto à sua eficiência para degradar 100mgC/L de fenol, em termos de percentual de COT removido, ou seja, a quantidade (em %) de carga orgânica removida e/ou degradada no efluente. Os processos analisados foram: Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), foto-Fenton ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), fotólise (UV) e UV/ H_2O_2 . As condições de operação destas experimentos estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Condições operacionais para os ensaios comparativos dos tipos de processos utilizados na degradação de 100mgC/L de fenol em meio aquoso.

Processo	Potência das lâmpadas (W)	$[\text{Fe(II)}]$ (mM)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)
Fotólise (UV)	400	0	0
UV/ H_2O_2	400	0	100
Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)	0	1	100
Foto-Fenton ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)	400	1	100

Na mesma Figura 3, pode ser constatado que não ocorreu degradação do fenol nos processos de fotólise e de UV/H₂O₂. Como citado por Zhao (2004), os radicais hidroxila podem ser formados em soluções de H₂O₂ sob radiação UV, de acordo com a Equação 1.



Esta reação pode não ter acontecido devido às lâmpadas de luz negra emitirem radiação (luz), em sua maioria, na região do UVA (próxima da região do visível), não favorável à ocorrência desta reação. Além disso, segundo Herrera et al. (1998), quase toda a radiação UV, com comprimento abaixo de 290 nm (comprimento de onda necessário para haver a decomposição do H₂O₂ pela ação da luz), é filtrada pelo tubo de borossilicato do reator.

Na Figura 3, pode ser observado utilizando o reagente de Fenton (H₂O₂ e Fe²⁺) na ausência de luz, há uma taxa de degradação elevado nos primeiros minutos de reação e decai, estabilizando com o tempo, degradando apenas 46,1% da concentração inicial de fenol na solução. Walling et al. (1975) descreveu que o H₂O₂ em meio ácido se decompõe na presença de íons Fe²⁺, os quais oxidam a Fe³⁺ levando à formação de radicais hidroxila, conforme apresentado na Equação 2. Contudo, esta reação é interrompida quando todos íons de Fe²⁺ são oxidados a Fe³⁺.



Segundo Henle et al. (1996), no processo foto-Fenton, esta mesma reação ocorre, no entanto, de acordo com a Equação 3, a ação da radiação UV-visível faz com que os íons Fe³⁺ são reduzidos novamente ao seu estado de oxidação inicial Fe²⁺, os quais reagem novamente com o H₂O₂, promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila.



A superior eficiência do processo foto-Fenton frente aos outros processos é evidenciada na Figura 3, na qual mostra que o mesmo promoveu uma degradação de 91% do COT inicial em 90 minutos de reação contra 34,66% para o Fenton, no mesmo tempo de reação. Como mencionado por Pignatello (1992), a irradiação com luz UV acelera fortemente a taxa de degradação de poluentes orgânicos do reagente de Fenton, que tem a vantagem de ser sensível à luz UV-vis para comprimentos de onda maiores do que 300nm.

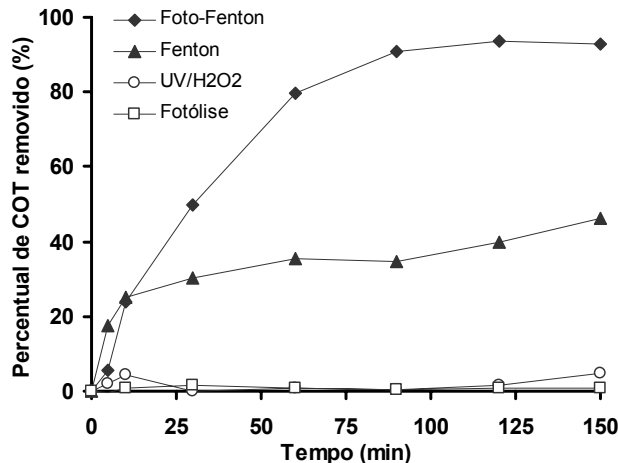


Figura 3. Comparação dos processos de Fenton, foto-Fenton, UV/H₂O₂ e fotólise na degradação do fenol em meio aquoso.

3.2. Efeito da intensidade de luz (em potência das lâmpadas, W)

Para verificar o efeito da intensidade de radiação no sistema, foram realizados experimentos com o acionamento de 0, 2, 3, 6, 12 e 14 lâmpadas (quatro lâmpadas foram adicionadas ao sistema original), resultando nas respectivas potências: 0W, 80W, 120W, 240W, 480W e 560W.

O diagrama da Figura 4a mostra os resultados obtidos da degradação do fenol (em termos de percentual de COT removido) em função do tempo de reação (em minutos) para as seguintes condições experimentais: [Fe²⁺] = 1mM; [H₂O₂] = 100mM e [Fenol] = 100mgC/L. Foi observado que com o aumento da potência das lâmpadas (número de lâmpadas acionadas) utilizadas no sistema há um aumento na taxa de remoção do teor de carbono orgânico total (COT), confirmando as expectativas e evidenciando o bom desempenho do reator para o estudo desta variável. O aumento da intensidade de luz facilita a redução das espécies Fe³⁺ para Fe²⁺ (Reação 3), aumentando, desta forma, a quantidade de radicais hidroxila gerada no processo e, conseqüentemente, o ataque destes radicais à matéria orgânica. Durante os primeiros 10 minutos de reação, pode ser observado que, ainda na Figura 4a, a taxa de degradação são bastante semelhantes, inclusive na ausência de radiação UV (reação de Fenton). Isto ocorre porque na primeira etapa da

degradação prevalece a reação de Fenton (Equação 2), que independe da presença da luz. Somente após certo tempo reacional, a ação da luz na degradação do fenol pode ser observada.

Este efeito favorável da intensidade de luz no sistema pode ser mais bem observado no diagrama da Figura 4b, na qual apresenta os resultados obtidos em termos de percentual de degradação do fenol para 60 minutos de reação em função potência das lâmpadas acionadas (em W). Foram acrescentadas ainda mais quatro lâmpadas (perfazendo um total de 16 lâmpadas ou 640W) em relação ao sistema original. Nesta mesma figura pode ser observado também, que com 480W, o processo já começa a apresentar sinais de saturação de fótons, mantendo o percentual de degradação praticamente constante após 480W. Foram obtidos os seguintes percentuais de remoção, após uma hora de reação: 35 % com nenhuma lâmpadas acionada, 0 W; 43 % com duas lâmpadas acionadas, 80 W; 47 % com três lâmpadas acionadas, 120 W; 57% com cinco lâmpadas acionadas, 2000 W; 66 % com seis lâmpadas acionadas, 240 W; 85,5 % com doze lâmpadas acionadas, 480 W; 87 % com quatorze lâmpadas acionadas, 560 W; e 87% com dezesseis lâmpadas acionadas, 640 W.

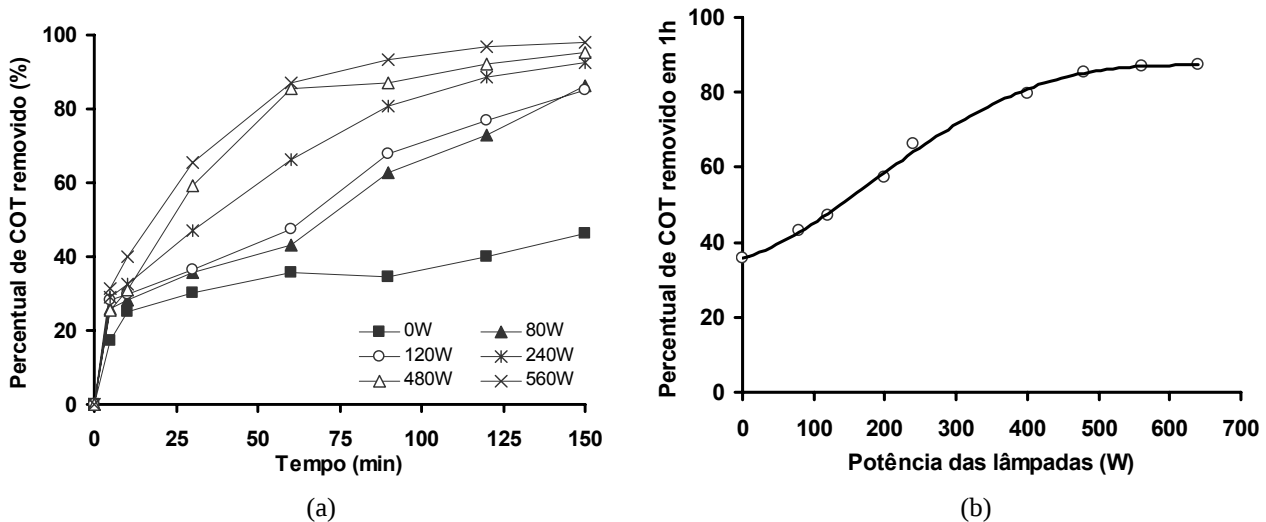


Figura 4. Efeito da intensidade de luz (potência das lâmpadas acionadas) na degradação do fenol.

(a) Percentual de COT removido em função do tempo reacional variando a potência das lâmpadas acionadas; (b) Ajuste polinomial ($R^2 = 0,997$) para o percentual de COT removido em 1h de reação em função da potência das lâmpadas acionadas (W). Condições: fenol = 100mgC/L, Fe(II) = 1mM, H_2O_2 = 100mM;

3.3. Efeito da quantidade de íons ferrosos

As Figuras 5a e 5b mostram o efeito da quantidade de íons ferrosos (Fe[II]) na degradação do fenol (100mgC/L) a partir dos dados do planejamento experimental. Na Figura 5a, foram comparados três ensaios em que o nível de peróxido de hidrogênio foi o mesmo (110mM, correspondendo ao ponto central '0' do planejamento experimental), variando apenas a concentração de íons ferrosos (0,268mM, 1,634mM e 3mM, correspondendo aos níveis codificados -1,4, 0 e + 1,4, respectivamente). Pode ser observado que com o aumento da concentração de íons ferrosos de 0,268mM para 1,634mM, há um aumento considerável na taxa de degradação do fenol. O mesmo ocorrendo quando se aumenta a concentração de 0,668mM para 2,6mM (referente aos níveis codificados -1 e +1, respectivamente), conforme mostrado na Figura 5b, com a concentração de peróxido de hidrogênio fixo a 173,64mM (nível codificado +1). Isto acontece porque o aumento da concentração de íons ferrosos favorece a reação de oxirredução, gerando mais radicais hidroxila. Contudo, este aumento da concentração de íons ferrosos favorece a degradação do fenol até atingir um ponto ótimo, depois, começando a diminuir, pois acréscimo em excesso de íons ferrosos aumenta a opacidade da solução, diminuindo a penetração da luz, desta forma, dificultando a regeneração do Fe^{2+} quando oxidado a Fe^{3+} e, conseqüentemente, diminuindo a taxa de degradação, como mostrado por Bhatkhande et al. (2004). Este efeito pode ser observado na mesma Figura 5a, quando a concentração de íons ferrosos é aumentada de 1,634mM para 3mM, e melhor visualizado na Figura 6. A Figura 6 mostra estes efeitos claramente, a qual mostra os percentuais de COT removido em 1 hora de reação em função da concentração de íons ferrosos. Pode ser observado que este percentual aumenta de 54,8% para 78,4 e decai para 64,7% para as concentrações de íons ferrosos 0,238, 1,634 e 3mM, respectivamente.

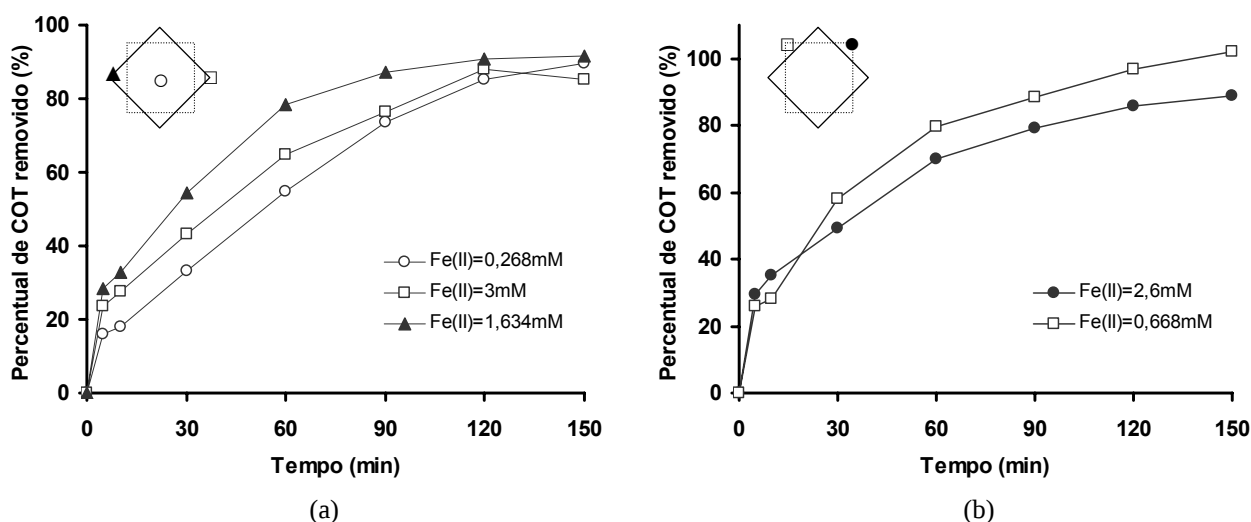


Figura 5: Efeito da quantidade de íons ferrosos na degradação do fenol.
Condições: (a) fenol = 100mgC/L, H₂O₂ = 110mM; (b) fenol = 100mgC/L, H₂O₂ = 173,64mM.

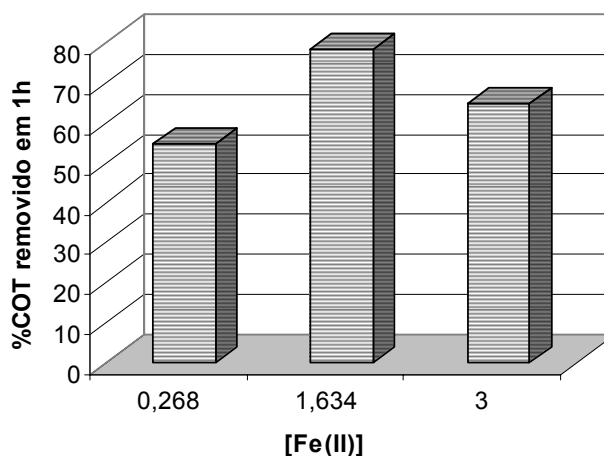


Figura 6. Gráfico do percentual de COT removido em 1 hora de reação para 0,268, 1,634 e 3mM de H₂O₂, com a concentração de íons ferrosos fixa a 110mM.

3.4. Efeito da quantidade de peróxido de hidrogênio

As Figuras 7a e 7b mostram a influência do peróxido de hidrogênio na degradação do fenol, utilizando a metodologia do planejamento experimental. Na Figura 7a, foram utilizadas as condições do planejamento experimental em que a concentração de íons ferrosos fosse a mesma (1,634mM, referente ao ponto central '0' do planejamento experimental), variando apenas a concentração de peróxido de hidrogênio (20mM, 110mM e 200mM, correspondendo aos níveis codificados -1,4, 0 e +1,4, respectivamente, do planejamento experimental). Nesta figura, pode-se notar que há um aumento bastante significativo na taxa de degradação do fenol com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio de 20mM para 110mM. Este comportamento pode ser observado também na Figura 7b, aumentando a concentração de peróxido de hidrogênio de 46,36mM para 173,64mM (níveis codificados -1 e +1, respectivamente), mantendo a concentração de íons ferrosos a 2,6mM (nível codificado +1). Isto ocorre porque o peróxido de hidrogênio a fonte geradora de radicais hidroxila no processo foto-Fenton e com o aumento de sua concentração há um aumento de radicais hidroxila formados, aumentando, conseqüentemente, o ataque destes radicais às moléculas orgânicas. Segundo Rivas et al. (2001), o peróxido de hidrogênio, na maioria dos casos, é o reagente limitante, uma vez que o Fe²⁺ pode ser regenerado pela ação da luz (Equação 3) durante o processo, atuando, desta forma, como catalisador no mecanismo de reação, enquanto que o peróxido de hidrogênio precisa ser constantemente adicionado no processo para que haja formação de radicais hidroxila. Na Figura 7a pode ser observado também que o acréscimo de peróxido de hidrogênio de 110mM para 200mM não houve alteração na taxa de degradação do fenol, isto ocorre porque o peróxido de hidrogênio encontra-se em excesso no processo nestas condições (concentrações de fenol e íons ferrosos), não havendo formação adicionais de radicais hidroxila, atingindo, portanto, um limite máximo de degradação. Este mesmo comportamento foi constatado por outros autores (Lin e Lo, 1997; Ghaly et al., 2001; Derbalh et al., 2004).

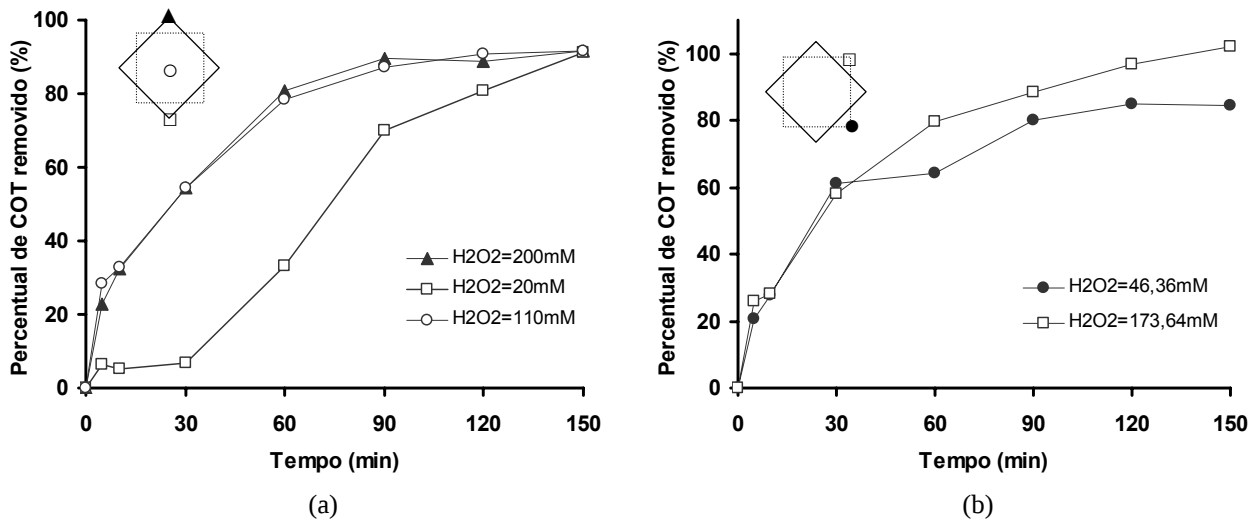


Figura 7: Efeito da quantidade de peróxido de hidrogênio na degradação do fenol. Condições: (a) fenol = 100mgC/L, Fe(II) = 1,634mM; (b) fenol = 100mgC/L, Fe(II) = 2,6mM.

A Figura 8 mostra mais claramente a influência do peróxido de hidrogênio no processo, no qual é apresentado na forma de gráfico de barras a quantidade (em %) de COT removido em 1 hora de reação. Pode ser observado um grande aumento no percentual de COT removido de 33,1% para 78,4% quando a concentração de peróxido de hidrogênio é aumentada de 20 para 110mM, respectivamente, e uma estabilidade quando é aumentada de 110 para 200mM (78,4% e 80,8% de COT removido em 1 hora, respectivamente), região esta, em que o peróxido de hidrogênio encontra-se em excesso no sistema. Pode-se verificar que o aumento da quantidade de peróxido de hidrogênio contribui para o aumento na eficiência do processo. Contudo, como citado por Zhao et al. (2004), o excesso de peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, de radicais hidroxila leva a recombinações e reações competitivas entre eles, os próprios reagentes e os intermediários e produtos formados. Com isso, parte dos radicais hidroxila poderiam ser consumidos antes de oxidar o fenol.

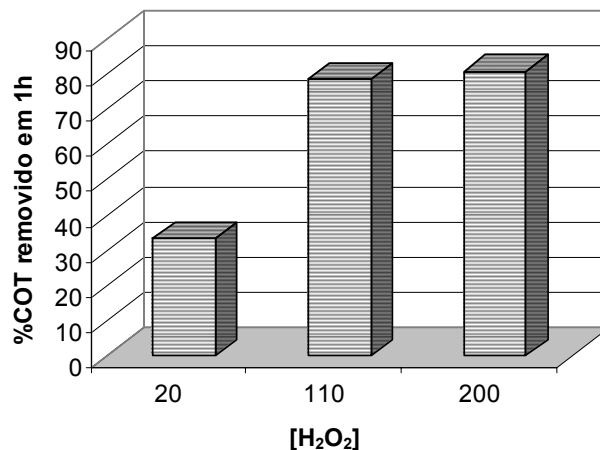


Figura 8. Gráfico do percentual de COT removido em 1 hora de reação para 20, 110 e 200mM de H₂O₂, com a concentração de íons ferrosos fixa a 1,634mM.

4. Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e à ANP (Agência Nacional do Petróleo) pelo suporte financeiro necessário para a realização do presente trabalho.

5. Referências

- BARROS Neto, B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria - 2ª. ed. - Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2002.
- BHATKHANDI, D. P., KAMBLE, S. P., SAWANT, S. B., Pangarkar, V. G. Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light, *Chemical Engineering Journal*, v. 102, p. 283–290, 2004.
- BOLTON, J. R., BIRCHER, K. G., TUMAS, W., TOLMAN, C. A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, v. 02 November, 1995.
- DERBALAH, A. S., NAKATANI, N., SAKUGAWA, H. Photocatalytic removal of fenitrothion in pure and natural waters by photo-Fenton reaction, *Chemosphere*, v. 57, p. 635–644, 2004.
- FALLMANN, H., KRUTZLER, T., BAUER, R., MALATO, S., BLANCO, J. Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides, *Catalysis Today*, v. 54, p. 309–319, 1999.
- GHALY, M. Y., HÄRTEL, G., MAYER, R., HASENEDER, R. Photochemical oxidation of *p*-chlorophenol by UV/H_2O_2 and photo-Fenton process. a comparative study, *Waste Management*, vol. 21, p. 41–47, 2001.
- GOGATE, P. R., PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research*, v. 8, n. 3-4, p. 501–551, 2004.
- HENLE, E. S., LUO, Y., LINN S. Fe^{2+} , Fe^{3+} , and oxygen react with DNA-derived radicals formed during iron-mediated fenton reactions, *Biochemistry*, v. 35, p. 12212–12219, 1996.
- HERRERA, F., PULGARIN, C., NADTOCHENKO, V., KIWI, J. Accelerated photo-oxidation of concentrated *p*-coumaric acid in homogeneous solution. Mechanistic studies, intermediates and precursors formed in the dark, *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 17, p. 141–156, 1998.
- HERRMANN, J., MATOS, J., DISDIER, J., GUILLARD, C., LAINE, J., MALATO, S. Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension, *Catalysis Today*, v. 54, p. 255–265, 1999.
- KAVITHA, V., PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol, *Chemosphere*, v. 55, p. 1235–1243, 2004.
- LIN, S. H., LO, C. C. Fenton process for treatment of desizing wastewater, *Wat. Res.*, v. 31, n. 8, p. 2050–2056, 1997.
- LOPEZ, A., MASCOLO, G., DETOMASO, A., LOVECCHIO, G., VILLANI, G. Temperature activated degradation (mineralization) of 4-chloro-3-methyl phenol by Fenton's reagent, *Chemosphere*, 2004.
- MALATO, S., BLANCO, J., VIDAL, A., RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 37, p. 1–15, 2002.
- PERA-TITUS, M., GARCÍA-MOLINA, V., BAÑOS, M. A., GIMÉNEZ, J., ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, p. 219–256, 2004.
- PHILIPPOPOULOS, C. J., POULOPOULOS, S. G. Photo-assisted oxidation of an oily wastewater using hydrogen peroxide, *Journal of Hazardous Materials B*, v. 98, p. 201–210, 2003.
- PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe^{3+} catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, v.26, p.944–951, 1992.
- RAMALHO, J.B.V.S. Curso básico de processamento de petróleo: tratamento de água oleosa, RPSE/DIROL/SEPET, Rio de Janeiro, 1992.
- RIVAS, F. J., BELTRÁN, F. J., FRADES, J., BUXEDA, P. Oxidation of *p*-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent, *Wat. Res.*, v. 35, n. 2, p. 387–396, 2001.
- SAFARZADEH-AMIRI, A., BOLTON, J. R., CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Wat. Res.*, v. 31, n. 4, p. 787–798, 1997.
- SALAH, N. H., BOUHELASSA, M., BEKKOUCHE, S., BOULTIF, A. Study of photocatalytic degradation of phenol, *Desalination*, v. 166, p. 347–354, 2004.
- SÝKORA, J., PADO, M., TATARKO, M., IZAKOVIC, M. Homogeneous photo-oxidation of phenols: influence of metals. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.110, p.167–175, 1997.
- WALLING, C. Fenton's reagent revisited. *Acc. Chem. Res.*, v. 8, p. 125–131, 1975.
- ZHAO, X. K., YANG, G. P., WANG, Y. J., GAO, X. C. Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 161, p. 215–220, 2004.