

APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ELECTRO-FOTO-FENTON-SOLAR NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS RECALCITRANTES

Caracterização do sistema e estudo do seu
comportamento com composto modelo - Fenol

DIOGO ALBERTO AMORIM NUNES

Dissertação submetida para satisfação parcial dos requisitos do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Orientador: Doutor Vítor Jorge Pais Vilar

Co-Orientador: Doutor Manuel Ignacio Maldonado

PORTO, JULHO DE 2010

A meus Pais e Irmão

*“É preciso um saber considerável só para constatar a dimensão da nossa própria
ignorância.”*

Thomas Sowell, em «Creators Syndicate»

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar e em especial ao Doutor Vítor Pais Vilar. Foi ele que me proporcionou este desafio e com entusiasmo me mostrou a importância desta escolha. Foi também graças ao seu apoio e disponibilidade que consegui contornar as dificuldades que se me apresentaram ao longo deste trabalho e concluí-lo dentro do prazo estabelecido.

À Plataforma Solar de Almería, ao abrigo da qual realizei este projecto, e a todas as pessoas que aí me ajudaram, em especial ao Doutor Manuel Ignacio Maldonado, pela sua incansável ajuda e apoio durante o meu período de trabalho em Espanha.

Aos meus pais e irmão, pela confiança que depositam em mim e por todo o apoio moral e prático que me dedicaram.

Por fim, e não menos importante, a todos os meus amigos e colegas, quer em Portugal quer em Espanha, que sempre me incentivaram e me ajudaram a relaxar e a divertir-me no tempo livre de que dispus, tornando a estadia em Espanha mais agradável.

RESUMO

O fornecimento de água potável às populações é um tema cuja importância cresce cada vez mais face à escassez crescente registada em diversas áreas do nosso planeta. Estratégias de reaproveitamento como o tratamento de águas residuais tornam-se assim vitais para assegurar um futuro sustentável. Os Processos de Oxidação Avançados (POAs), entre os quais o Electro-Foto-Fenton-Solar (EFFS), têm vindo a assumir-se como uma alternativa promissora para o tratamento de águas contaminadas.

Este trabalho visa a caracterização de um sistema EFFS à escala piloto, assim como o estudo do seu comportamento na degradação de um composto orgânico modelo, o fenol. Na medida em que os trabalhos existentes actualmente sobre este método são de escala laboratorial, este pode ser considerado um trabalho pioneiro.

Numa primeira parte é indicado o âmbito do trabalho, são expostos os mecanismos químicos subjacentes a este e a outros processos de tratamento de águas desta natureza e ainda é dada uma breve introdução ao Desenho Experimental.

Numa segunda parte, de carácter experimental, são apresentados os diversos ensaios realizados, divididos em três grupos: primeiros ensaios, para familiarização com o sistema; ensaios da matriz factorial, de degradação de fenol; ensaios da matriz de superfície de resposta, de produção de H_2O_2 . É ainda apresentada uma parte de modelação, onde se procura traduzir o comportamento deste sistema por equações matemáticas.

Devido à natureza inovadora deste sistema, no entanto, verificou-se uma grave escassez de resultados, fruto de alterações aos planos de trabalho e de falhas críticas com o equipamento, que levaram a que as análises estatísticas pretendidas não fossem possíveis de realizar. Procedeu-se, por isso, a uma abordagem diferente, procurando retirar as conclusões possíveis dos resultados obtidos.

O trabalho experimental realizado permitiu verificar a capacidade deste sistema em degradar compostos orgânicos e analisar a influência de diversos factores, como sejam, voltagem aplicada, a presença/ausência de radiação, a concentração de catalisador (Fe^{2+}) e a salinidade em termos de SO_4^{2-} . Foi possível concluir que o aumento da voltagem aplicada, assim como da concentração de sais, influi fortemente, promovendo uma maior electrogeração de H_2O_2 . A presença de radiação, por sua vez, também favorece o desempenho do sistema, não só promovendo a geração de oxidantes como também exercendo acção fotolítica directa sobre os compostos orgânicos e complexos formados. Relativamente à concentração de ião férrico, este possui um valor óptimo, que varia com o cátodo usado, para o qual o sistema é mais eficiente.

A máxima concentração de H_2O_2 gerada foi de 211 mg/L, a pH 3, $[SO_4^{2-}] = 10$ mM e $U = 30$ V.

PALAVRAS-CHAVE: Electro-Foto-Fenton, Peróxido de hidrogénio, solar, tratamento de águas, CPCs.

ABSTRACT

The fresh water supply to populations is a subject whose importance grows everyday due to growing scarcity in several regions of our planet. Therefore, reuse strategies like wastewater treatment become vital to assure a sustainable future. The Advanced Oxidation Processes (AOPs), like Solar-Photo-Electro-Fenton (SPEF), are starting to assume themselves as promising alternatives to existing wastewater treatment technologies.

This work aims to characterize a bench scale SPEF system and study its behavior while degrading a model organic compound, phenol. Because the existing works on this method are relative to lab scale systems, this can be considered a pioneer work.

In the first part it is presented the scope of the work, along with the underlying chemical mechanisms of this and other water treatment processes and also a brief introduction to Experimental Design.

In the second part, of experimental nature, the different experiments performed are presented, divided in three groups: the first experiments, of familiarization with the system; factorial matrix experiments, of phenol degradation; surface response matrix experiments, of H₂O₂ production. A modeling part is also presented, where an attempt is made to simulate the behavior of the system using mathematical equations.

Due to the innovating nature of this system, however, a severe loss of results was verified, the result of work plan changes and critical failures of the equipment, that prevented the intended statistical analyses of being performed. Therefore, a different approach was followed, with an effort to draw conclusions from the existing results.

The experimental work allowed the verification of the capacity that this system has to degrade organic compounds and the analyses of the influence of several factors like applied voltage, presence/absence of radiation, catalyst concentration ([Fe²⁺]) and salinity ([SO₄²⁻]). It was possible to conclude that higher applied voltage and salts concentration have a major influence, promoting a higher electrogeneration of H₂O₂. The presence of radiation, in its turn, also favors the system's performance, not only promoting the generation of oxidants but also applying direct photolytic action over organic compounds and generated complexes. The iron ion concentration has an optimum value, that changes according to the cathode used, for which the system is more efficient.

The maximum H₂O₂ concentration generated was 211 mg/L, with pH 3, [SO₄²⁻] = 10 mM and U = 30 V.

KEYWORDS: Photoelectro-Fenton, Hydrogen peroxide, solar, water treatment, CPCs.

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. ENQUADRAMENTO E OBJECTIVOS DO TRABALHO	1
1.2. PROJECTO EDARSOL	2
1.2.1 PLATAFORMA SOLAR DE ALMERÍA.....	3
1.3. COMPOSTOS RECALCITRANTES	4
1.4. RADIAÇÃO	5
1.4.1 COLECTORES CONCENTRADORES.....	7
1.4.2 COLECTORES NÃO-CONCENTRADORES	8
1.4.3 CONCENTRADOR PARABÓLICO COMPOSTO	9
1.4.4 REACTOR FOTOCATALÍTICO	10
2. MÉTODOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS	11
2.1. MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS	11
2.2. MÉTODOS QUÍMICOS E POAS	11
2.3. MÉTODOS MICROBIOLÓGICOS	11
2.4. MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS	12
2.4.1. ELECTROCOAGULAÇÃO	13
2.4.2. REDUÇÃO ELECTROQUÍMICA	14
2.4.3. OXIDAÇÃO ELECTROQUÍMICA.....	14
2.4.4. ELECTRO-OXIDAÇÃO INDIRECTA COM OXIDANTES FORTES.....	15
2.4.5. MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS FOTOASSISTIDOS	17
3. DESENHO EXPERIMENTAL	19
3.1. OBJECTIVOS	19
3.2. INTRODUÇÃO AO DESENHO EXPERIMENTAL	19
3.2.1 DESENHO FACTORIAL	19
3.2.2 DESENHO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA.....	22
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	27
4.1. INSTALAÇÃO	27

4.2. CÉLULA ELECTROQUÍMICA	29
4.2.1. CARACTERÍSTICAS	29
4.2.2. MODO DE FUNCIONAMENTO	29
4.3. DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	30
4.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
4.2.2. PREPARAÇÃO DE EXPERIÊNCIAS.....	31
4.2.2. FONTE DE ALIMENTAÇÃO.....	31
5. DISCUSSÃO DE RESULTADOS	33
5.1. PRIMEIROS ENSAIOS	33
5.2. MATRIZ DE DESENHO FACTORIAL	37
5.3. MATRIZ DE DESENHO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	42
5.4. MODELAÇÃO	45
5.4.1. PRODUÇÃO DE H ₂ O ₂	45
5.4.2. DEGRADAÇÃO DE FENOL.....	46
6. CONCLUSÕES	51
6.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
6.2. PRINCIPAIS CONCLUSÕES	51
6.3. TRABALHOS A DESENVOLVER NO FUTURO	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Vista aérea das instalações da PSA.....	4
Figura 1.2 – Valores médios anuais de irradiação global (kWh/m ²).....	5
Figura 1.3 – Valores médios anuais de irradiação global (kWh/m ²).....	6
Figura 1.4 – Espectro da radiação solar na superfície da Terra (standard ASTM).	6
Figura 1.5 – Colector solar não-concentrador testado na Plataforma Solar de Almería.	9
Figura 1.6 – Esquema e fotografia de um concentrador parabólico composto (CPC).	10
Figura 2.1 – Esquema global dos métodos de tratamento de águas residuais (ex: corantes).....	12
Figura 2.2 – Diagramas de zonas de predominância para as espécies químicas (a) Fe(II) e (b) Fe(III) em solução aquosa. As linhas a cheio representam o equilíbrio de solubilidade para Fe(OH) ₂ e Fe(OH) ₃ insolúveis, respectivamente, e as linhas a tracejado representam os limites de predominância entre espécies químicas solúveis. (c) Diagrama de solubilidade da espécie Al(III) em função do pH.	14
Figura 3.1 – Representação gráfica do efeito de cada variável no factor de resposta.....	21
Figura 3.2 – Representação gráfica das interacções entre variáveis.	21
Figura 3.3 – Diagrama de Pareto.	22
Figura 3.4 – Representação em papel probabilístico normal.	22
Figura 3.5 – Gráfico de contornos: representação das áreas de isoresposta.	25
Figura 3.6 – Gráfico de superfície de resposta: representação da superfície 3D da resposta.	25
Figura 4.1 – Representação esquemática da instalação.	27
Figura 4.2 – Fotos da planta de trabalho. De cima para baixo e da esquerda para a direita: célula electroquímica, compressor de ar, tanque esférico de recirculação, painéis de colectores CPC, fonte de alimentação, <i>by-pass</i> à célula, controlador da bomba de água.....	28
Figura 4.3 – Visão explodida do interior da célula.	29
Figura 4.4 – Representação esquemática da célula electroquímica.	30
Figura 4.5 – Representação esquemática da electrogeração de H ₂ O ₂ na célula electroquímica.	30
Figura 5.1 – Electrogeração de peróxido de hidrogénio.	34
Figura 5.2 – Variação da concentração de H ₂ O ₂ com o tempo.	34
Figura 5.3 – Relação entre a fracção de contaminante presente em solução e o tempo de ensaio.....	35
Figura 5.4 – Variação da concentração de H ₂ O ₂ ao longo do ensaio com CE.....	35
Figura 5.5 – Variação da concentração de H ₂ O ₂ com o tempo, para 30V.	36
Figura 5.6 – Variação da concentração de H ₂ O ₂ com o tempo, para diversos caudais de ar.....	37
Figura 5.7 – Variação da concentração de H ₂ O ₂ com o tempo.	37
Figura 5.8 – Variação dos parâmetros de análise nos ensaios M3 e M7.	39

Figura 5.9 – Variação dos parâmetros de análise nos ensaios M7 e M8.	40
Figura 5.10 – Variação dos parâmetros de análise nos ensaios M15 e M16.	40
Figura 5.11 – Variação dos parâmetros de análise nos ensaios M7 e M15.	41
Figura 5.12 – Variação dos parâmetros de análise nos ensaios M8 e M16.	41
Figura 5.13 – Variação da intensidade de corrente gerada (I) em todos os ensaios da matriz.....	42
Figura 5.14 – Evolução da concentração de H ₂ O ₂ nos ensaios da matriz de superfície de resposta. .	44
Figura 5.15 – Evolução da intensidade de corrente (I) nos ensaios da matriz de superfície de resposta.	45
Figura 5.16 – Ajuste aos valores de concentração de H ₂ O ₂ com evolução linear (30V).	46
Figura 5.17 – Ajuste aos valores de concentração de H ₂ O ₂ com evolução linear (60V).	46
Figura 5.18 – Ajustes aos valores de concentração de H ₂ O ₂ consumida e de fenol, em função da energia (M7).	47
Figura 5.19 – Ajustes aos valores de concentração de H ₂ O ₂ consumida e de fenol, em função da energia (M8).	48
Figura 5.20 – Ajustes aos valores de concentração de H ₂ O ₂ consumida e de fenol, em função da energia (M15).	48
Figura 5.21 – Ajustes aos valores de concentração de H ₂ O ₂ consumida e de fenol, em função da energia (M16).	49

ÍNDICE DE QUADROS (OU TABELAS)

Tabela 1.1 – Vantagens e desvantagens dos colectores concentradores e não-concentradores.	8
Tabela 3.1 – Matriz de ensaios (Desenho factorial).....	20
Tabela 3.2 – Matriz de ensaios (Desenho de superfície de resposta).....	23
Tabela 3.3 – Tabela de resultados da análise ANOVA.	25
Tabela 5.1 – Matriz de desenho factorial gerada pelo programa MiniTab.	38
Tabela 5.2 – Ensaios da matriz factorial com resultados registados.....	39
Tabela 5.3 – Matriz de desenho de superfície de resposta gerada pelo programa Minitab.....	43
Tabela 5.4 – Valores da percentagem de remoção e mineralização, peróxido consumido e parâmetros de ajuste.....	49

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- ANOVA – Analysis Of Variance (Análise de Variância)
- CE – Contaminantes Emergentes
- COD/COT – Carbono Orgânico Dissolvido/ Carbono Orgânico Total
- CPC – Concentrador parabólico composto
- CQO – Carência Química de Oxigénio
- DSA - *Dimensionally Stable Anode* (Ânodo Dimensionalmente Estável)
- EC – Electro-coagulação
- EEl – Environmental Economic Index (Índice Económico Ambiental)
- EF – Electro-Fenton
- EFF – Electro-Foto-Fenton
- EFFS – Electro-Foto-Fenton Solar
- EPDM – Etileno-propileno-dieno
- HPLC – *High Performance Liquid Chromatography* (Cromatografia Líquida de Alto Desempenho)
- NTP – *National Pipe Thread* (Rosca Nacional) (EUA)
- OE – Oxidação electroquímica
- PEOAs - Processos Electroquímicos de Oxidação Avançados
- POAs – Processos de Oxidação Avançados
- PP – Polipropileno
- PTC – Colector parabólico-calha de linha focalizada
- SHE – *Standard Hydrogen Electrode* (Electrodo de Hidrogénio de Referência)
- SME – *Standard Margin of Error* (Margem de Erro Simultâneo)
- UPLC - *Ultra Performance Liquid Chromatography* (Cromatografia Líquida de Ultra Desempenho)
- UV – Ultravioleta

1

INTRODUÇÃO

1.1. ENQUADRAMENTO E OBJECTIVOS DO TRABALHO

Cerca de 97,5% da água existente no nosso planeta consiste em água salgada, deixando apenas 2,5% como água doce. Desta percentagem, mais de dois terços estão gelados nas calotes polares e glaciares. A restante água doce descongelada pode encontra-se maioritariamente em cursos subterrâneos, com apenas uma pequena fracção presente em rios, lagos e na nossa atmosfera. Tudo isto significa que a água é um recurso precioso e cuja disponibilidade não é ilimitada.^[1]

No entanto, o Verão de 2003 na Europa voltou a chamar a atenção para a importância de sistemas de fornecimento de água fiáveis. Estabelecer práticas e regimes de gestão do fornecimento de água sustentáveis requer o uso responsável dos recursos aquáticos, ao mesmo tempo assegurando o seu fornecimento aos consumidores. Devido à escassez de recursos torna-se de difícil concretização em algumas regiões. Conciliar o consumo competitivo requer a expansão do fornecimento e uma gestão do consumo mais sábia. O stress provocado pela escassez de água está a aumentar devido à densidade populacional, poluição difusa, precipitação não assegurada, aumentos sazonais de população significativos (turismo) e aumento das necessidades de irrigação para melhorar a produtividade agrícola.^[2]

Neste contexto, o reaproveitamento de água abre uma fonte alternativa de água de confiança. O reaproveitamento de água simplesmente comprime o ciclo hidrológico de uma escala global não controlável para uma escala local controlável. É uma ferramenta apropriada e com provas dadas na gestão de recursos aquáticos escassos.^[2]

Deste modo, torna-se vital o recurso a fontes alternativas de água potável, como sejam as águas residuais municipais ou industriais tratadas. Para isso é necessário o desenvolvimento de tecnologias adequadas que permitam a sua restauração para níveis que permitam o seu consumo seguro.^[3]

Ao longo das últimas décadas, tem sido vastamente documentada a presença de contaminantes não biodegradáveis ou de difícil tratamento em águas de diferentes origens, como pesticidas, fármacos, hormonas, fragrâncias sintéticas ou corantes.^[3] Esse tipo de compostos não só constitui muitas vezes um perigo para a saúde pública como também acabam muitas vezes por incorporar os meios aquáticos naturais, perturbando-os. Dadas as suas usuais características particulares, nomeadamente a estabilidade sob luz solar e resistência à temperatura e ataque microbiológico, não são, portanto, passíveis de ser eliminados pelos métodos de tratamento de águas residuais convencionais.^[3,4] Mais recentemente, uma atenção especial tem sido prestada aos designados „contaminantes emergentes“ (CE) que são compostos na sua maioria ainda não regulados e que, devido ao seu potencial negativo

sobre a saúde e a sua habitual presença na água, são candidatos relevantes a ser controlados num futuro próximo. Em particular porque alguns deles podem causar efeitos negativos no ambiente sem necessidade de acumular-se, já que a sua contínua introdução nos ecossistemas compensa as velocidades de eliminação ou transformação a que estão naturalmente sujeitos. Devido às crescentes concentrações registadas, que se encontram na gama dos 0,1 a 20,0 μgL^{-1} , o desenvolvimento de novos processos mais eficazes de tratamento de águas residuais é essencial.^[3]

Um conjunto de técnicas designado por Processos de Oxidação Avançados (POAs) apresenta-se como uma boa alternativa aos processos tradicionais. Estes podem definir-se de maneira geral como processos de oxidação em fase aquosa baseados na acção de espécies altamente reactivas como radicais hidroxilo que levam à destruição das moléculas contaminantes. Entre os POAs podem-se destacar a fotocatalise homogénea e heterogénea em presença de radiação ultravioleta (UV) ou radiação solar visível, a electrólise, a ozonização, a reacção de Fenton, os ultra-sons e a oxidação com ar húmido, ainda que outros menos convencionais existam: radiação ionizante, microondas e pulsos de plasma. Estes processos apresentam geralmente um custo de instalação genericamente baixos mas, por outro lado, custos de operação mais elevados, quer devido ao uso de agentes químicos caros quer o elevado consumo energético, pelo que outra opção é usar os POAs como pré-tratamento com o intuito de aumentar a biodegradabilidade de efluentes recalcitrantes, permitindo assim o seu posterior tratamento por processos convencionais, nomeadamente com processos biológicos, as quais têm um custo operativo inferior.^[3]

É neste âmbito que este trabalho se insere, ou seja, o tratamento de águas por processos electroquímicos com radiação solar. Assim, o objectivo foi estudar o comportamento de um sistema electro-foto-Fenton solar no tratamento de uma solução com um contaminante modelo, o fenol, definindo as variáveis intervenientes no processo e determinando as suas interacções e influência no processo de degradação do composto, através do método de desenho experimental.

1.2. PROJECTO EDARSOL

Este trabalho de dissertação está inserido no contexto do Projecto EDARSOL, um Projecto Investigação Fundamental que compreende vários grupos de trabalho em Espanha - Grupo de Química Solar da Plataforma Solar de Almería, Grupo de Processos de Oxidação Avançada (DITEXPA-UPV), Grupos dos Departamentos de Engenharia Química da Universidade de Almería (UAL) e da Universidade da Extremadura (UEX) e o Grupo de Química Analítica da UAL – com o título “Integração de processos de fotocatalise solar na depuração biológica de águas residuais para a eliminação de contaminantes emergentes”.

O trabalho foi realizado nas instalações da Plataforma Solar de Almería no período de Março a Junho de 2010, ao abrigo de um acordo institucional entre a Plataforma e a FEUP, e no âmbito de uma das cinco tarefas específicas designadas para a referida instituição espanhola: o desenho e construção de um sistema de electro-foto-Fenton solar para o tratamento de águas de entrada ou saída de uma Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), contendo contaminantes emergentes tipo e seu posterior estudo e optimização de variáveis do processo.

O projecto compreendia duas sub-tarefas: o desenho e construção do sistema e o estudo e optimização do mesmo. Para a primeira sub-tarefa aproveitar-se-ia uma planta solar piloto baseada em colectores solares parabólicos compostos (CPCs) existente na PSA, à qual seria depois acoplada uma célula electroquímica e uma fonte de alimentação associada. Para a segunda sub-tarefa, seriam realizados sucessivos ensaios de modo a optimizar as variáveis mais significativas do processo electro-foto-

Fenton solar, como a intensidade de corrente, a intensidade de radiação solar, a temperatura, a concentração de ferro e a concentração inicial de contaminante. Através do método de análise de superfície de resposta, estudar-se-ia então a influência dessas variáveis, assim com a interação entre elas, sobre a redução da CQO, a eliminação dos contaminantes emergentes elegidos, a redução da toxicidade e o aumento da biodegradabilidade do efluente a tratar.

A Plataforma Solar de Almería (PSA), pertencente ao Centro de Investigações Energéticas, Meioambientais e Tecnológicas (CIEMAT), é o maior centro de investigação, desenvolvimento e ensaios da Europa dedicado à energia solar de concentração. A PSA desenvolve as suas actividades integrada como uma linha de I+D dentro da estrutura do Departamento de Energias Renováveis do CIEMAT.^[5]

1.2.1 PLATAFORMA SOLAR DE ALMERÍA

A Plataforma foi criada em 1981 no deserto de Tabernas, na província de Almería, Espanha, resultado de um projecto conjunto de vários países, entre os quais Espanha, Alemanha, Áustria, Bélgica e EUA, como reacção à crise do petróleo existente nesses anos. Foi criada com o objectivo inicial de demonstrar a viabilidade técnica da energia solar concentrada como fonte de energia eléctrica. Com a baixa do preço do petróleo, vários países deixaram o conjunto até que em 1999 se retirou a Alemanha, deixando apenas Espanha à frente da gestão da Plataforma, através do CIEMAT.^[6]

A sua localização no sudeste de Espanha é privilegiada dado que está sujeita a uma insolação directa anual acima dos 1.900 kWh/(m²×ano) e uma temperatura média anual de cerca de 17°C. Ao aliar condições muito favoráveis às vantagens próprias das grandes instalações científicas dos países europeus mais avançados, a PSA tornou-se assim um local privilegiado para a investigação de tecnologias solares.

Na PSA existem actualmente várias instalações de ensaio, das quais se podem destacar os sistemas de receptor central CESA-1 e SSPS-CRS de 7 e 2,7 MWt, respectivamente; o sistema de colectores cilindro-parabólicos SSPS-DCS de 1,2 MWt, com sistema de armazenamento térmico e planta de dessalinização de água associados; um forno solar de 60 kWt para processos de tratamento térmico de materiais; o edificio AFRISOL, que faz parte de um projecto de desenvolvimento da eficiência energética de edificios; o Laboratório de Ensaio Energético de Componentes de Edificação; e ainda uma instalação múltipla para aplicações de descontaminação e desinfecção solar de água, entre outros (Figura 1.1).^[5]

Os objectivos pelos quais a acção se desenvolve nesta plataforma compreendem a contribuição para o estabelecimento de um esquema de fornecimento energético mundial limpo e sustentável, assim como para a conservação dos recursos energéticos da Europa e do seu clima, a promoção da introdução no mercado das tecnologias termosolares e as derivadas dos processos de química solar, o reforço da cooperação entre o sector empresarial e as instituições científicas e o potenciamento de inovações tecnológicas orientadas para a redução de custos que contribuam para uma maior aceitação do mercado, entre outros.^[5]

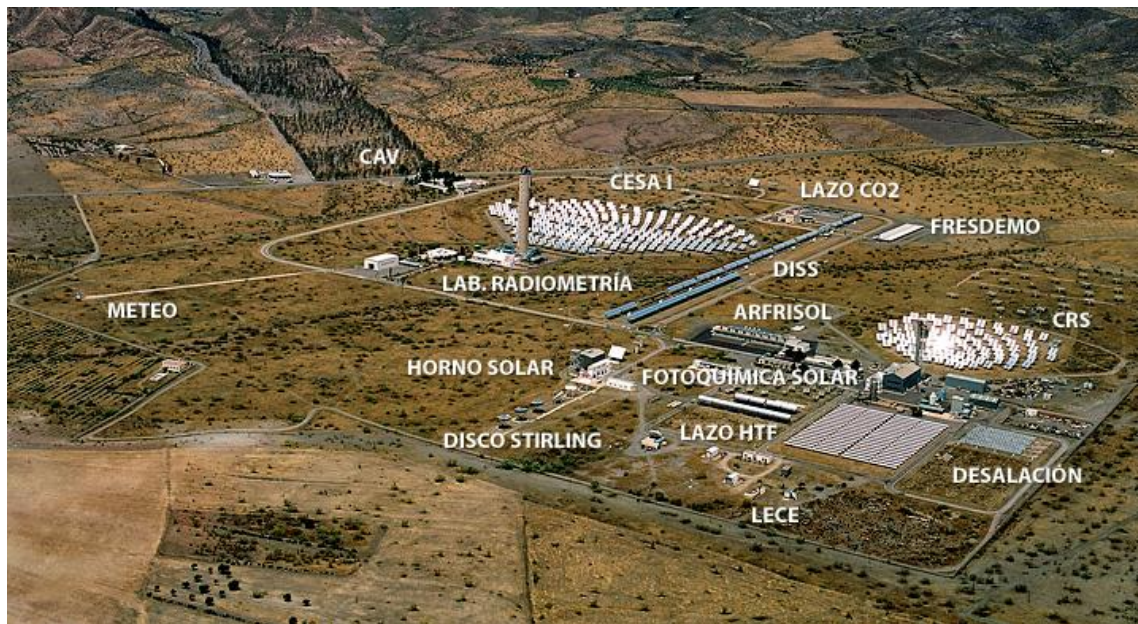


Figura 1.1 – Vista aérea das instalações da PSA.^[5]

1.3. COMPOSTOS RECALCITRANTES

A questão dos compostos orgânicos recalcitrantes apenas se tornou relevante para o público geral e para a comunidade científica com a publicação de “Silent Spring” (de Carson 1962). Este livro trouxe sensibilização para os problemas actuais e potenciais causados pela acumulação no meio ambiente de compostos orgânicos que não são prontamente destruídos pela actividade biológica natural e desse modo atingem concentrações que se provam tóxicas para o homem e para a vida selvagem ou têm outros efeitos inaceitáveis. Ainda que, em tempos, se pensasse que a capacidade de degradação biológica das comunidades microbianas fosse suficientemente eficaz e adaptável para lidar com os poluentes, veio-se a provar que muitos químicos que surgiam no meio ambiente não eram degradados e persistiam por longos períodos. A percepção desta problemática levou a que se realizassem vastas pesquisas neste tema para tentar encontrar modos de lidar com estes poluentes já que, embora de difícil degradação, a sua destruição é sempre possível.^[7]

A resistência à degradação ou a baixa velocidade a que esta ocorre, e que torna um composto recalcitrante, pode ser devida a factores relacionados com o próprio composto ou com o ambiente, ou uma combinação dos dois. Por vezes existem interacções entre estes factores a diversos níveis.^[7]

Genericamente, os factores relacionados com o composto e que têm, portanto, uma dimensão química, englobam: o estado físico, a solubilidade, a hidrofobicidade, a adsorvidade, o tamanho e a forma, a carga, a toxicidade, a estrutura molecular (relacionado com a presença de determinadas unidades estruturais e a presença de substituintes) e a sua concentração.^[7]

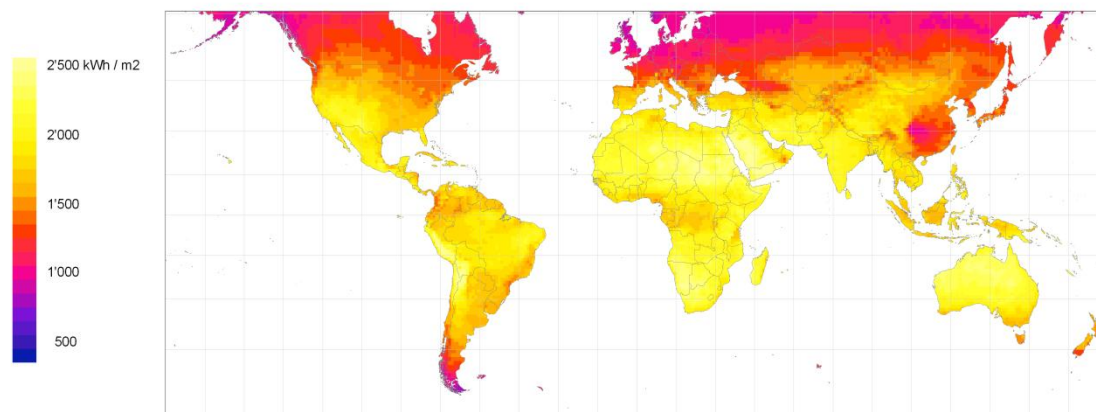
Por sua vez, relativamente aos factores relacionados com o ambiente, estes podem ser agrupados em duas categorias: factores bióticos, como a presença de organismos adequados à sua degradação, e factores abióticos. Estes incluem factores físicos, como a temperatura e a pressão, e factores químicos como: presença de nutrientes, presença de oxigénio (como receptor de electrões, como substrato ou ainda como agente inibidor), presença de receptores de electrões alternativos, o pH, presença de materiais inibidores, tipo de solo, o nível de humidade e o tipo de água (doce, salobra, salina).^[7]

1.4. RADIAÇÃO

A energia do Sol que chega à Terra influencia quase todos os ciclos físicos e biológicos conhecidos no sistema terrestre. O Sol é uma estrela e é o centro do Sistema Solar. Em constante actividade interna, o Sol gera cerca de 63 MW/m^2 , energia da qual apenas cerca de 1367 W/m^2 chega ao nosso planeta, devido à distância que nos separa dele (aproximadamente 149,5 milhões de quilómetros que, no entanto, são atravessados pelos fotões gerados no Sol em apenas 8,3 minutos). Desta energia, apenas 40% consegue ultrapassar a atmosfera e atingir a superfície terrestre.^[8]

Nas figuras seguintes está representada a distribuição natural da irradiação solar global anual na totalidade da superfície terrestre (1.2) e, em particular, na península ibérica (1.3). Como é possível observar, são as zonas mais próximas do Equador, de baixas latitudes, que observam níveis de irradiação mais altos. A faixa entre as latitudes de 35° Sul e os 40° Norte é por isso também designada de «Franja Solar». Por outro lado, quer Espanha quer Portugal dispõem também de uma situação geográfica favorável, com valores médios entre os 1200 e os 1900 kWh/m^2 , substancialmente mais elevados que a maioria dos restantes países europeus de latitude superior. Visto que a energia solar é uma forma de energia que provém de uma fonte considerada renovável (à escala temporal humana) e se encontra disponível abundantemente por todo o globo (cerca de 70% da população vive dentro da Franja Solar), é importante reconhecer o seu potencial e desenvolver esforços que permitam a sua inclusão como fonte preponderante de energia para o desenvolvimento sustentável dos povos. Esta situação é tão mais importante nos países ditos “em desenvolvimento” uma vez que a maioria deles, presentes na América latina, África e sudeste Asiático, têm boas condições de irradiação e podem assim suportar em parte o seu desenvolvimento sem ter de recorrer aos habituais recursos não renováveis, contribuindo também para a conservação do nosso planeta.^[9,10]

Quantidade anual de irradiação solar



Fonte: Meteonorm 6.0(www.meteonorm.com); incerteza 10%
Período: 1981 - 2000; tamanho de célula da grelha: 1°

Junho 2008



Figura 1.2 – Valores médios anuais de irradiação global (kWh/m^2) (www.meteonorm.com).

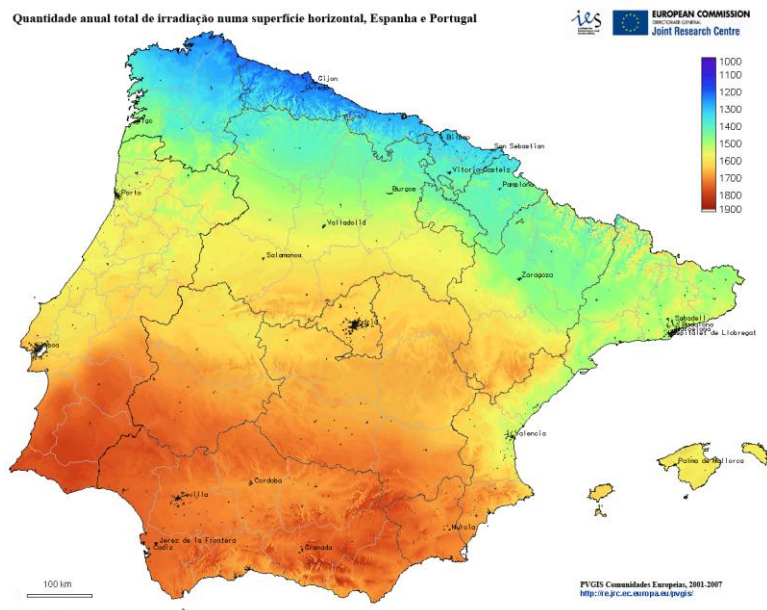


Figura 1.3 – Valores médios anuais de irradiação global (kWh/m²) (re.jrc.ec.europa.eu).

Uma outra vertente onde esta energia pode ser aproveitada, com a tecnologia adequada, é no tratamento e/ou desinfecção de águas residuais e industriais. A fotoquímica solar faz uso da energia intrínseca dos fotões que compõem a irradiação solar para provocar reacções específicas, podendo esta ser directamente absorvida pelos reagentes do sistema ou por um catalisador/sintetizador.

A energia do fotão é dada pela Eq. (1):

$$E = \frac{hc}{\lambda} \tag{1}$$

onde h é a constante de Planck (6.626×10^{-34} J×s), c é a velocidade da luz (3×10^8 m×s⁻¹), e λ é o comprimento de onda (nm).^[9]

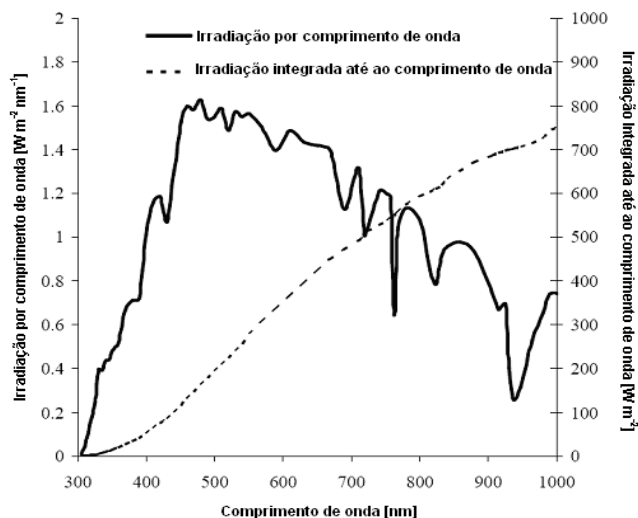


Figura 1.4 - Espectro da radiação solar na superfície da Terra (standard ASTM).^[17]

O espectro da radiação solar (radiação electromagnética emitida pelo sol) que atravessa a atmosfera e atinge a superfície terrestre está representado na figura 1.4 e compreende genericamente luz Ultra Violeta (UV) (300 a 400 nm), Luz Visível (LV) (400-760 nm) e regiões Infra Vermelhas (IV). Apenas as radiações Visível e UV, por serem mais energéticas (menor comprimento de onda) são usadas neste tipo de processos, sendo que os fotões IV são normalmente considerados como resíduos de calor em processos químicos.^[9]

A tecnologia disponível para este tipo de aplicações compreende reactores fotocatalíticos, superfícies reflectoras e colectores solares. Por sua vez, os colectores solares podem ser concentradores, não concentradores e concentradores parabólicos compostos (CPCs).

1.4.1 COLECTORES CONCENTRADORES

Ao contrário dos processos térmicos solares, que captam quantidades grandes de fotões em qualquer comprimento de onda para alcançar uma escala de temperatura específica, os processos fotoquímicos usam apenas fotões de baixo comprimento de onda e com elevada energia. A luz solar com comprimento de onda superior a 600 nm não é normalmente útil. Apesar disso, o hardware específico necessário para aplicações fotocatalíticas solares tem muito em comum com aqueles usados para aplicações térmicas. Consequentemente, ambos os sistemas e reactores fotoquímicos seguiram projectos dos colectores solares térmicos, tais como calhas parabólicas e os colectores não-concentradores. Os projectos originais dos fotoreactores solares para aplicações fotoquímicas foram baseados em concentradores parabólico-calha de linha focalizada (PTCs). O colector parabólico-calha consiste em uma estrutura que suporta uma superfície parabólica concentradora reflectiva. Esta estrutura tem um ou dois motores controlados por um sistema de procura solar em um ou dois eixos, respectivamente, que mantêm o plano da abertura do colector perpendicular aos raios solares. Nesta situação, toda a radiação solar disponível no plano da abertura é reflectida e concentrada no tubo do absorvente que é posicionado na linha focal geométrica da calha parabólica. O colector concentra a luz solar no fotoreactor em aproximadamente 50 vezes. No entanto, os reactores PTCs apresentam várias desvantagens para aplicações fotocatalítica: a água atinge temperaturas elevadas, o fluxo da radiação é demasiado elevado, a maioria dos fotões não são usados eficientemente e seu custo é elevado. As vantagens e as desvantagens principais destes colectores são apresentadas na Tabela 1.1. Entre outras vantagens, quando os catalisadores suportados são usados nestes colectores, apenas pode ser usada uma quantidade menor, porque o fotoreactor é mais pequeno do que em sistemas não-concentradores para a mesma área de colector solar, e menos tubos são necessários (área menor do tubo do fotoreactor).^[9]

Tabela 1.1 – Vantagens e desvantagens dos colectores concentradores e não-concentradores.^[18]

	Vantagens	Desvantagens
Colectores concentradores	Fluxo turbulento	Apenas radiação directa
	Nenhuma vaporização de compostos	Custo elevado (sistema de procura)
	Área menor do tubo do reactor	Eficiência óptica baixa
	Uso prático de catalisadores suportados	Rendimento quântico baixo ($r = k I^{<1$ com TiO_2)
		Aquecimento da água exagerado
Colectores não-concentradores	Radiação directa e difusa	Contaminação dos reactivos
	Sem aquecimento	Vaporização dos reactivos
	Rendimento quântico elevado ($r = k I$ com TiO_2)	Fluxo laminar (baixa transferência de massa)
	Eficiência óptica elevada	Resistência ambiental, inerte a químicos e transmissão Ultravioleta
	Baixo custo	

1.4.2 COLECTORES NÃO-CONCENTRADORES

Os colectores não-concentradores (figura 1.5) são, teoricamente, mais baratos do que os PTCs, porque não têm nenhuma parte movente ou dispositivo de procura do sol. Os colectores não concentram a radiação, logo a eficiência não é reduzida pelos factores associados com a concentração e procura solar. Os custos de produção são menores porque os seus componentes são mais simples, que significa também uma manutenção mais fácil e barata. As estruturas de suporte dos colectores solares não-concentradores são mais simples de instalar e mais baratas, e a superfície requerida para sua instalação é menor, porque, como são estacionárias, não há sombra. Podem utilizar a radiação solar UV directa e difusa. Embora os projectos de colector não-concentradores possuam vantagens importantes, o projecto de um fotoreactor robusto não é trivial, devido à necessidade de reactores ultravioleta-transmissores resistentes e quimicamente inertes. Para além disso, os sistemas não-concentradores requerem significativamente mais área do fotoreactor do que os fotoreactores concentradores.^[9]

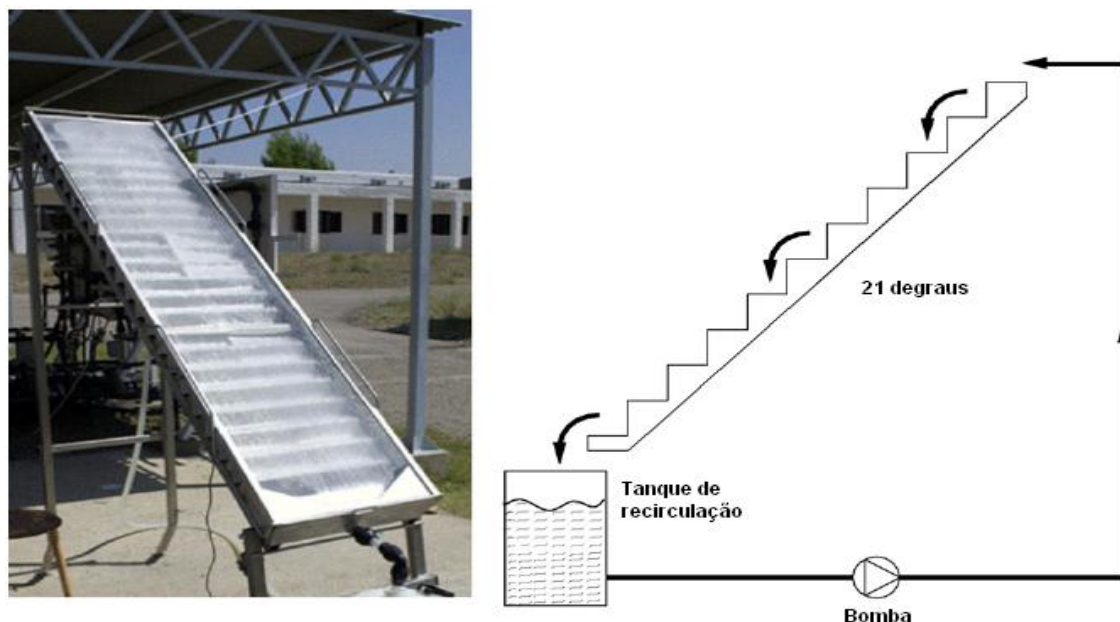


Figura 1.5 – Colector solar não-concentrador testado na Plataforma Solar de Almería.

1.4.3 CONCENTRADOR PARABÓLICO COMPOSTO

Entre concentradores parabólicos e sistemas estacionários lisos, os CPCs, um tipo de colector de baixa-concentração usado nas aplicações térmicas, combinam as características de ambos. Permitem a concentração da radiação solar, e retêm as propriedades estacionárias e utilização da radiação difusa dos colectores planos. De uma forma sucinta, as vantagens dos CPCs são: condições de fluxo turbulento, inexistência de vaporização de compostos voláteis, nenhum sistema de procura da radiação solar, inexistência de super aquecimento, podem usar radiação solar directa e difusa, baixo custo, à prova de más condições atmosféricas, os poluentes não são contaminados, e têm a eficiência óptica elevada e rendimento quântico elevado, porque existe uma menor densidade e^- / h^+ relativamente ao sistema concentrando (porque a densidade fotónica é mais baixa) e conseqüentemente a recombinação é também menor. Os CPCs parecem ser a melhor opção para os processos fotocatalíticos solares pois apresentam as vantagens dos sistemas não-concentradores e concentradores e nenhuma das suas desvantagens. Para além do baixo custo, de poderem usar radiação solar directa e difusa e de uma eficiência óptica elevada, neste sistema os compostos voláteis não vaporizam já que o fluido não é aquecido a temperaturas demasiado altas. Uma das características mais importantes dos CPCs é que todo o perímetro do receptor tubular, onde o efluente circula, recebe radiação (figura 1.6). O factor de concentração (C_{CPC}) é dado pela seguinte expressão:

$$C_{CPC} = \frac{1}{\sin \theta_a} = \frac{a}{2\pi r} \quad (2)$$

Para processos fotocatalíticos, o valor do semi-ângulo de aceitação (θ_a) varia entre 60° e 90° .

A superfície reflectora é constituída por um filme de alumínio anodizado electropolido, apresenta elevada reflectividade na gama UV, durabilidade aceitável e custo razoável. A tubagem cilíndrica para o transporte do fluido é de vidro de borossilicato com baixo conteúdo em ferro, inerte relativamente aos químicos presentes ou adicionados ao efluente a tratar.^[9]

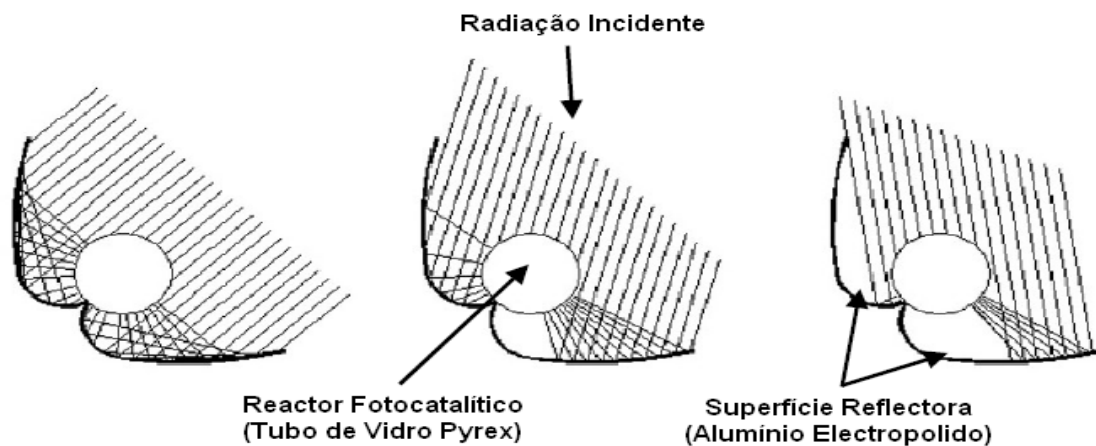


Figura 1.6 - Esquema e fotografia de um concentrador parabólico composto (CPC).^[18]

1.4.4 REACTOR FOTOCATALÍTICO

O reactor fotoquímico contém o fluido, incluindo o catalisador ou sintetizador, e transmite a luz solar UV eficientemente com uma queda pressão mínima ao longo do sistema. Tubagens cilíndricas são as mais usadas para o transporte de fluido quando se pretende tratar grandes volumes de água. A escolha de materiais que são transmissores da luz UV e resistentes aos seus efeitos destrutivos, como da água contaminada é bastante limitada. Os reactores fotoquímicos devem ser capazes de suportar temperaturas de Verão de aproximadamente 70-80 °C. Adicionalmente, o material do reactor deve ser inerte relativamente aos químicos presentes ou adicionados à água a tratar. Os materiais comuns que satisfazem estes requisitos são fluoropolímeros, polímeros acrílicos, e diversos tipos de vidro. O vidro é, por sua vez, o material mais usado pelas suas boas propriedades transmissoras e menor custo, sendo que o índice de ferro afecta directamente a sua capacidade de transmissão de radiação UV, devendo este ser baixo.^[9]

2

MÉTODOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS

De modo a obter uma visão geral dos métodos existentes hoje em dia para tratamento de águas residuais, é apresentada na figura 2.1 um esquema genérico que engloba todos os principais métodos, neste caso, e a título de exemplo, referentes à remoção de compostos corantes em águas residuais.

2.1. MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS

Na purificação de águas residuais usam-se métodos físico-químicos que incluem a adsorção em suportes inorgânicos (normalmente, materiais de carvão activado) e orgânicos, coagulação com cal, alumínio ou sais de ferro, filtração e permuta iónica. No entanto, a formação de grandes quantidades de lamas que necessitam de eliminação ou a necessidade constante de regeneração dos materiais adsorventes apresentam-se como desvantagens restritivas para este tipo de métodos.^[4]

2.2. MÉTODOS QUÍMICOS E POAs

Existem métodos como a ozonização ou a oxidação com iões hipoclorito, assim como POAs, como o reagente de Fenton e sistemas fotocatalíticos envolvendo TiO_2/UV , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e O_3/UV , mais potentes, que também permitem obter bons resultados mas que padecem de algumas desvantagens na medida em que são mais caros e podem apresentar alguns problemas operacionais.^[4]

2.3. MÉTODOS MICROBIOLÓGICOS

Métodos mais simples de operar, que fazem uso de microrganismos para o processo de degradação, apresentam-se como uma alternativa atractiva, como um grande número de processos de lamas activadas, culturas mistas com decomposição aeróbia e anaeróbia e culturas puras com fungos e bactérias. Infelizmente, estes tratamentos podem revelar-se um tanto ou quanto ineficientes devido às características de estabilidade química e resistência ao ataque microbiológico que muitos compostos poluentes apresentam.^[4]

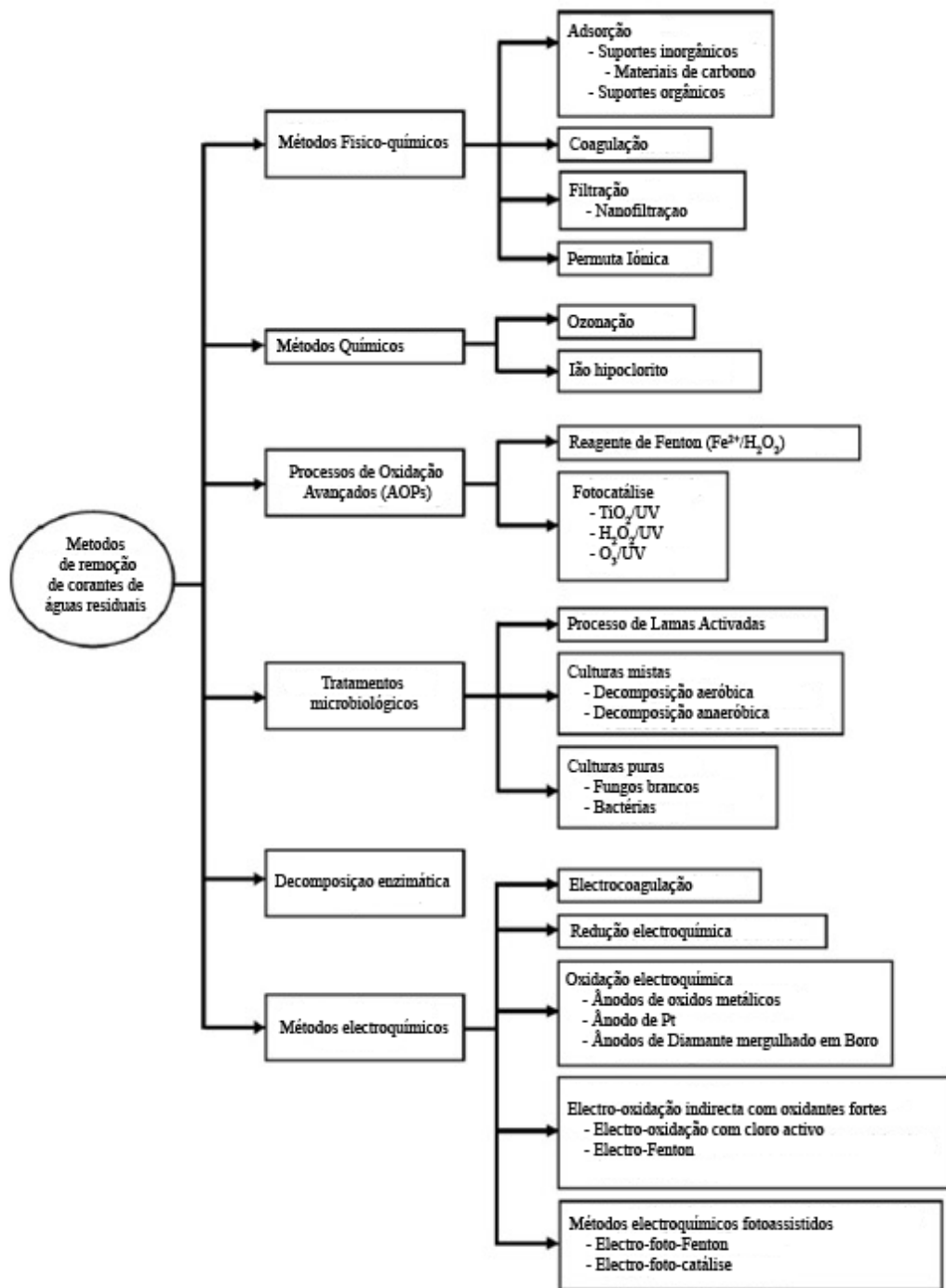


Figura 2.1 – Esquema global dos métodos de tratamento de águas residuais (ex: corantes).^[4]

2.4. MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

Ao longo da última década, as tecnologias electroquímicas têm sido largamente desenvolvidas como alternativa no tratamento de águas residuais, oferecendo agora abordagens promissoras para a prevenção da poluição gerada nas indústrias, considerando que a vantagem fundamental destas tecnologias é o seu principal reagente, o electrão, o qual é um reagente limpo e por isso ambientalmente compatível. Outras vantagens assentam na sua versatilidade, alta eficiência energética, facilidade de automação e segurança. As estratégias da electroquímica incluem não só o

tratamento de efluentes mas também o desenvolvimento de novos processos ou produtos com efeitos menos prejudiciais, frequentemente designados como protecção ambiental integrada no processo.^[4,11]

Os principais processos electroquímicos compreendem, como indicado na figura 2.1, a electrocoagulação (EC), a oxidação electroquímica (OE) com diferentes ânodos e electro-oxidação indirecta com cloro activado. O tratamento por tecnologias emergentes como o electro-Fenton (EF) e sistemas fotoassistidos como o electro-foto-Fenton (EFF) e a fotoelectrocatalise tem também tido bom desenvolvimento. Essas tecnologias, juntamente com a OE, são genericamente denominadas por Processos Electroquímicos de Oxidação Avançada (PEOA).^[4]

2.4.1. ELECTROCOAGULAÇÃO

A coagulação é um tratamento fisico-químico tradicional de separação de fase para descontaminação de águas antes da descarga que tem como objectivo provocar a precipitação do poluente através da reacção com agentes coagulantes adicionados, como iões de Fe^{3+} e Al^{3+} , usualmente na forma de cloretos. A electrocoagulação é um método similar mas que faz uso da corrente eléctrica para dissolver ferro (ou aço) ou ânodos de alumínio dispensáveis imersos na água residual, dando origem aos correspondentes iões metálicos que fornecem diferentes espécies de Fe(II) (e/ou Fe(III)) ou Al(III) com o ião hidróxido, dependendo do pH do meio (figura 2.2). As partículas coaguladas também podem ser separadas por electroflotação quando aderem às bolhas de H_2 que se geram no cátodo e transportadas para a superfície da solução, onde podem ser removidas.^[4]

Em geral, as seguintes fases ocorrem no tratamento por EC: reacções no eléctrodo para gerar iões metálicos a partir de ânodos de Fe ou Al e H_2 no cátodo; formação de coagulantes na água residual; remoção dos precipitados por sedimentação ou electroflotação com H_2 ; outras reacções químicas e electroquímicas envolvendo a redução de impurezas orgânicas e iões metálicos no cátodo e coagulação de partículas coloidais.^[4]

Este processo permite uma separação da matéria orgânica mais rápida e eficaz que a coagulação simples, não necessita de controlo de pH, excepto para valores extremos, usa pouca quantidade de químicos e produz menos lamas, com custos de operação mais baixos que em outras tecnologias convencionais. Todavia, o desgaste do ânodo e deposição de lama nos eléctrodos pode inibir o processo electrolítico quando em modo de operação contínua e apresenta altas concentrações de iões de ferro e alumínio no efluente, as quais impõem tratamento posterior.^[4]

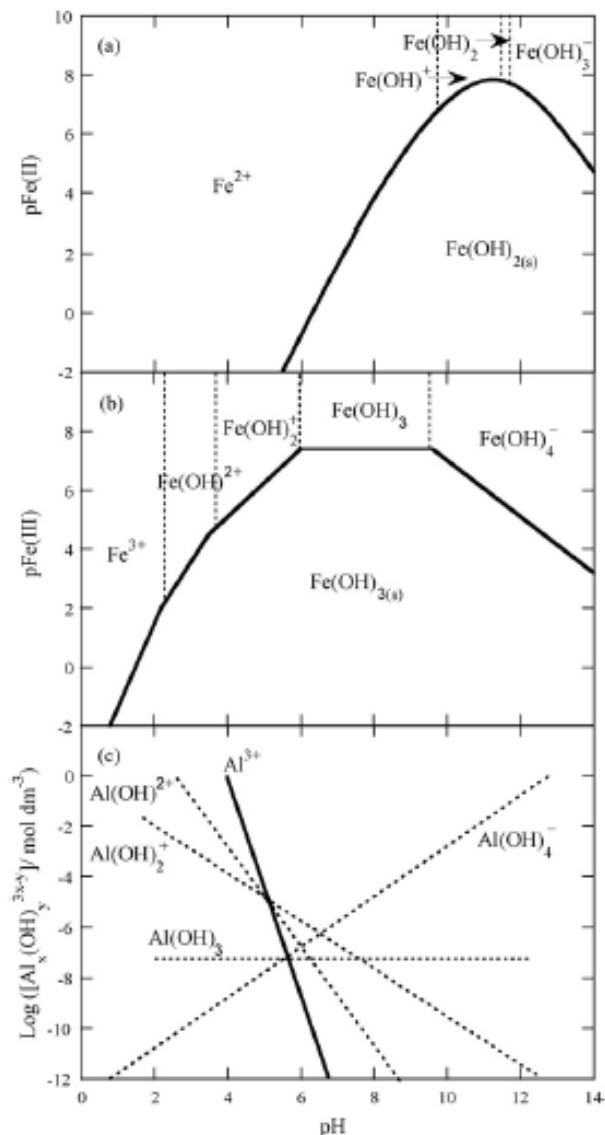


Figura 2.2 - Diagramas de zonas de predominância para as espécies químicas (a) Fe(II) e (b) Fe(III) em solução aquosa. As linhas a cheio representam o equilíbrio de solubilidade para Fe(OH)₂ e Fe(OH)₃ insolúveis, respectivamente, e as linhas a tracejado representam os limites de predominância entre espécies químicas solúveis. (c) Diagrama de solubilidade da espécie Al(III) em função do pH.^[4]

2.4.2. REDUÇÃO ELECTROQUÍMICA

O processo de redução electroquímica, por sua vez, ainda desperta pouco interesse dado que oferece baixas taxas de descontaminação de águas residuais comparativamente com outros processos de electro-oxidação directa e indirecta mais potentes.^[4]

2.4.3. OXIDAÇÃO ELECTROQUÍMICA

O processo de oxidação electroquímica é actualmente um dos processos electroquímicos mais populares para a remoção de poluentes orgânicos de águas residuais. O processo em si consiste na oxidação de poluentes numa célula electrolítica através de:

- (i) oxidação anódica directa (ou transferência directa de electrões para o ânodo), o que provoca fraca descontaminação
- (ii) reacção química com espécies geradas electricamente no ânodo como “oxigénio activo” fisicamente adsorvido (radical hidroxilo fisorvido (OH)) ou “oxigénio activo” quimisorvido (oxigénio na malha de um ânodo de um óxido metálico). A acção destas espécies oxidantes leva a uma descontaminação total e parcial, respectivamente.

Duas abordagens para a diminuição da poluição em águas residuais com EO são propostas:

- (i) método de conversão electroquímica, onde compostos orgânicos refractários são selectivamente transformados em compostos biodegradáveis, normalmente ácidos carboxílicos, com “oxigénio activo” quimisorvido
- (ii) método da combustão/incineração electroquímica, onde os compostos orgânicos são mineralizados, ou seja, oxidados a CO_2 e iões inorgânicos, com OH fisorvido. Este radical é o segundo oxidante mais forte conhecido, a seguir ao flúor ($E=3,0 \text{ V vs SHE}$), com um potencial padrão elevado ($E^\circ=2.80 \text{ V vs SHE}$), o que garante a sua rápida reacção com muitos orgânicos, até à sua conversão em CO_2 .^[4,11]

Nos dois casos, altas voltagens são aplicadas a uma célula electroquímica para a oxidação simultânea de poluentes e água, mantendo assim a actividade do ânodo. O uso de baixas voltagens de forma a evitar a formação do oxigénio causa frequentemente uma perda da actividade do ânodo devido à formação de subprodutos por oxidação directa no ânodo, que podem ficar adsorvidos na sua superfície, pelo que, na prática, este processo não é normalmente usado para o tratamento de águas residuais. Por outro lado, sabe-se ainda que a natureza do material do ânodo influencia fortemente a selectividade e a eficiência do processo de EO.^[4]

2.4.4. ELECTRO-OXIDAÇÃO INDIRECTA COM OXIDANTES FORTES

Existem duas abordagens principais quando se trata de electro-oxidação indirecta envolvendo a reacção homogénea de poluentes orgânicos com oxidantes fortes:

- (i) a electro-oxidação com cloro activo, onde se provoca a formação de cloro livre e/ou de espécies de cloro-oxigénio que podem oxidar poluentes orgânicos na solução até à mineralização orgânica através da oxidação anódica directa do ião cloro presente nas águas residuais;
- (ii) o processo de electro-Fenton (EF), onde os orgânicos podem ser mineralizados com OH homogéneo formado pela reacção de Fenton entre Fe^{2+} adicionado e H_2O_2 electrogerado a partir da redução de O_2 num cátodo adequado.

Em ambos os casos, os poluentes são completamente destruídos por oxidação directa no ânodo e por reacção com OH heterogéneo, outras espécies de oxigénio reactivas e outros oxidantes mais fracos produzidos pela oxidação anódica da água e aniões do eléctrodo.^[4,12]

O peróxido de hidrogénio usado nas reacções de Fenton pode ser considerado como um químico “verde” pelo facto de originar como subprodutos apenas O_2 e água, embora possa ser perigoso devido ao seu carácter comburento. Para além de outras aplicações como branqueamento ou desinfecção, pode ser usado no tratamento de águas residuais, embora não directamente devido ao seu baixo poder de oxidação, conseguindo apenas atacar compostos sulfúricos reduzidos, cianetos, cloro e alguns orgânicos como aldeídos, ácido fórmico, nitro-orgânicos e sulfo-orgânicos. Geralmente é activado com iões férricos (Fe^{2+}) como catalisadores (chamado Reagente de Fenton), usualmente na forma de sulfato de ferro (FeSO_4), em meio ácido, de modo a gerar OH homogéneos, que é um forte oxidante

de compostos orgânicos. Por outro lado, as vantagens deste método de electro-oxidação indirecto são a produção *in situ* de H₂O₂ (evita o seu perigoso transporte e armazenamento), a maior taxa de degradação de poluentes orgânicos que no método de Fenton tradicional devido à regeneração constante do Fe²⁺ no cátodo e a viabilidade de obter mineralização completa a relativo baixo custo supondo que os parâmetros de operação estejam otimizados. Contudo, este processo apenas é viável em águas ácidas, usualmente com pH entre 2 e 4, e requer grandes quantidades de químicos necessários para acidificar os efluentes antes da descontaminação e/ou neutralizar o efluente tratado antes da eliminação para o destino final.^[4,11,12]

O uso de pH ácido deve-se essencialmente ao facto de nessa gama a concentração de Fe²⁺ disponível no meio ser máxima, sendo a espécie de ferro predominante o Fe(OH)₂, a espécie mais fotoactiva, impedindo assim a precipitação do ferro em Fe(OH)₃ (como se verifica na figura 2.2).^[4,12]

O peróxido de hidrogénio pode ser acumulado em meio aquoso por redução catódica de oxigénio dissolvido, em eléctrodos carbonáceos com grande área superficial. A equação seguinte, com E°=0,68 V vs SHE, descreve esse processo^[4]



Esta reacção tem lugar mais facilmente que a redução de quatro electrões deste gás para a água (E°=1,23 V vs SHE). A produção e estabilidade do peróxido de hidrogénio depende de factores como a configuração da célula, do cátodo usado e das condições de operação. A redução electroquímica na superfície do cátodo pelas reacções (4) e (5) e, em muito menor extensão, pela reacção (6), são reacções parasitas que resultam numa perda de produto ou num abaixamento da eficiência de corrente.^[4,12]



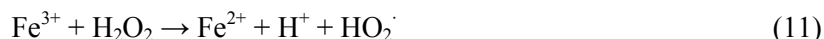
Para além disso, numa célula não dividida, o H₂O₂ é oxidado a O₂ via radical hidroperóxido (HO₂·) como intermediário pelas seguintes reacções:^[4]



O tratamento com EF envolve a geração contínua de H₂O₂ a partir de O₂ dissolvido directamente injectado como gás puro ou ar, o qual é eficientemente reduzido usando carbono vítreo reticulado, filtro de carbono, fibra de carbono activado, grafite tri-dimensional, pano de grafite e cátodos de difusão de O₂ grafite-politetrafluoroetileno (PTFE), Pt-carbono e carbono-PTFE, segundo a reacção (3). Uma pequena quantidade catalítica de Fe²⁺ é então adicionada à solução ácida contaminada para gerar Fe³⁺ e OH· de acordo com a reacção de Fenton clássica (9), com constante cinética de segundo grau (k₂) de 63 M⁻¹s⁻¹.^[4,11,12]



A reacção (9) pode ser propagada pelo comportamento catalítico do sistema Fe²⁺/Fe³⁺, sendo o Fe²⁺ continuamente regenerado pela redução do Fe³⁺ no cátodo (E°=0,77 V vs SHE), através da reacção (10), no meio através de H₂O₂ electrogerado pela reacção (11) com k₂=8,4×10⁻⁶ M⁻¹s⁻¹, por HO₂· da reacção (12) com k₂=2×10³ M⁻¹s⁻¹ e/ou por radicais orgânicos intermediários R· da reacção (13).^[4,12]



Isto permite que, ao invés de Fe^{2+} , seja também possível adicionar Fe^{3+} aos efluentes contaminados, com resultados de descontaminação similares. Ainda assim, existem reacções parasitas que provocam uma perda do $\cdot\text{OH}$ formado no meio, como a reacção (14) com Fe^{2+} , $k_2=3,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, e com H_2O_2 pela reacção (15), $k_2=2,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.^[4]



A taxa de reacção do Fenton (4) pode também baixar por oxidação do Fe^{2+} na solução com HO_2^\cdot da reacção (16), $k_2=1,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, e no ânodo pela reacção (17), numa célula não dividida.^[4,12]



2.4.5. MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS FOTOASSISTIDOS

Os POAs fotoassistidos assentam na acção fotoquímica e/ou fotocatalítica suplementar da radiação UV, cuja intensidade e comprimento de onda - UVA (315-400 nm), UVB (285-315 nm) e UVC (<285 nm) - desempenham um papel importante na taxa de destruição dos compostos orgânicos. O foto-Fenton (sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) e a fotocatalise com TiO_2 heterogéneo (sistema TiO_2/UV) são as tecnologias mais importantes e destas surgiram dois processos electroquímicos: o método fotoelectrocatalítico, e o método de electro-foto-Fenton.^[4,12]

No processo de fotocatalise heterogénea é extensamente usado o TiO_2 como semiconductor para oxidação induzida por luz de poluentes orgânicos em águas residuais, devido ao seu baixo custo, baixa toxicidade e uma larga banda de 3,2 eV, o que resulta em boa estabilidade e resistência à fotocorrosão. A fotocatalise envolve a irradiação de nanopartículas da anatase TiO_2 por fotões UV de energia suficiente ($\lambda < 380 \text{ nm}$) de modo a promover a migração de um electrão da banda de valência à banda de condução (e_{CB}^-), gerando assim um “vazio” carregado positivamente (h_{VB}^+), como se descreve a seguir.^[4]

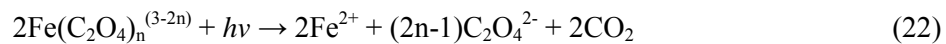


Por outro lado, pode dar-se a formação de radicais hidroxilo heterogéneos formados pela reacção (19), entre o “vazio” fotogerado e água adsorvida, que ajudam à degradação dos compostos orgânicos. Existem ainda outras espécies de oxigénio reactivo mais fracas (radical iónico superóxido O_2^- , HO_2^\cdot e H_2O_2) e mais $\cdot\text{OH}$ que podem ser produzidos pelos electrões fotoinjectados.^[4,12]



O método de electro-foto-Fenton faz uso de H_2O_2 electrogerado na presença de Fe^{2+} e iluminação da solução com luz UV de modo a mineralizar os poluentes. A radiação UVA permite maior regeneração de Fe^{2+} e produção de $\cdot\text{OH}$ homogéneo a partir da fotoredução de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, a espécie de $\text{Fe}(\text{III})$ predominante no meio ácido, pela reacção de foto-Fenton (20) e/ou directamente através da reacção

(21), para além da fotodescarboxilação de complexos de Fe(III) com ácidos carboxílicos, como demonstrado na reacção (21) para complexos de Fe(III)-oxalato ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ e $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$):



No entanto, o custo excessivo da luz UV artificial necessária levou ao desenvolvimento de métodos alternativos e mais atractivos, baseados na luz solar ($\lambda > 300$ nm) como fonte de energia barata.^[4,12]

É um sistema deste tipo, baseado na reacção de Fenton e por isso designado por electro-foto-Fenton solar (EFFS), que irá ser o alvo de investigação deste trabalho.

3

DESENHO EXPERIMENTAL

3.1. OBJECTIVOS

Em muitas situações, o número de factores que podem afectar os resultados de um ensaio experimental é elevado. Nestes casos, a abordagem tradicional, que consiste em ir estudando um a um de forma sequencial os efeitos de cada factor, é completamente desaconselhável por ser ineficiente, podendo e devendo, em seu lugar, recorrer-se às técnicas de desenho experimental.

O desenho experimental é o processo de planear uma experiência para obter dados apropriados, que podem ser analisados mediante métodos estatísticos, com o objectivo de produzir conclusões válidas e objectivas. Há dois aspectos em qualquer problema experimental: o desenho da experiência e a análise estatística dos dados. Estes dois aspectos estão estritamente relacionados já que o método de análise depende directamente do desenho aplicado.

Uma experiência desenhada consiste num ensaio ou uma série de ensaios nos quais se provocam variações premeditadas nas variáveis de entrada de um processo ou sistema, de maneira a que seja possível observar e identificar as causas das variações na resposta de saída. Entre os objectivos da experiência conta-se normalmente a determinação das variáveis que têm mais influência na resposta de saída.

Este modo dispõe de outra vantagem pois permite ter em consideração de forma sistemática as interacções entre as variáveis existentes. É este último fenómeno o que aconselha a usar o desenho experimental, evitando, na medida do possível, aproximações intuitivas.^[13]

3.2. INTRODUÇÃO AO DESENHO EXPERIMENTAL

Quando se trabalha com técnicas de desenho experimental é necessário decidir que tipo de desenho é mais adequado.

3.2.1 DESENHO FACTORIAL

Os desenhos factoriais são amplamente usados em experiências em que intervêm várias variáveis para estudar o efeito conjunto destas sobre o factor de resposta. São amplamente usados em trabalhos de investigação e podem constituir a base para outros desenhos de grande valor prático. O mais importante destes casos especiais ocorre quando se têm k variáveis, cada uma com dois níveis. Estes

níveis podem ser quantitativos, como seria o caso de dois níveis de temperatura, pressão ou tempo, ou qualitativos, como por exemplo duas máquinas, dois operadores, a ausência ou presença da variável. Uma série completa do desenho requer que se $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ observações, habitualmente denominado como desenho factorial 2^k . Este tipo de desenho pressupõe o menor número de ensaios com as quais se pode estudar k variáveis num desenho factorial completo. Pelo facto de só haver dois níveis para cada variável, deve supor-se que a resposta é aproximadamente linear no intervalo dos níveis escolhidos para as variáveis. Um desenho completo inclui k efeitos principais, ...interacções de duas variáveis, ...interacções de três variáveis e uma interacção de k variáveis. O modelo completo apresenta $2^k - 1$ efeitos.^[13]

O desenho 2^k é particularmente útil nas primeiras fases do trabalho experimental quando é provável que existam muitas variáveis por investigar e nas quais cada uma assume dois níveis. Inclusive para um número moderado de variáveis, o número total de combinações de variáveis num desenho factorial 2^k é grande. Por exemplo, um desenho 2^5 tem 32 combinações pelo que com frequência se opta por realizar apenas uma repetição do desenho. Um risco óbvio quando se realiza um desenho no qual não se levam a cabo repetições dos ensaios é que o modelo se pode ajustar ao ruído, dando origem a resultados enganosos. Uma forma de assegurar que os resultados são fiáveis é trabalhar com intervalos grandes dos níveis alto e baixo, mas sempre dentro da linearidade. Uma só repetição de um desenho factorial 2^k denomina-se como desenho factorial não repetido e quando se trabalha nestas condições não se conta com nenhuma estimacção interna de erros.^[13]

Depois de seleccionar o desenho, o trabalho centra-se em construir uma primeira matriz de desenho para a correcta planificacção dos ensaios, realizacção dos mesmos e posterior análise dos resultados. Seleccionando, por exemplo, um processo com três variáveis A, B e C e os seus níveis correspondentes, obtém-se a matriz de ensaios seguinte (tabela 3.1):

Tabela 3.1 – Matriz de ensaios (desenho factorial).^[13]

Nº Ensaio	A	B	C
1	5	10	10
2	5	10	1
3	5	5	10
4	5	5	1
5	1	10	10
6	1	10	1
7	1	5	10
8	1	5	1

Uma vez realizados os ensaios incluídos na matriz procede-se à análise dos resultados, que se centra principalmente no estudo das variáveis e interacções influentes no processo em estudo. A análise dos resultados realiza-se sempre para um intervalo de confiança determinado (habitualmente de 90-95%).^[13]

Estima-se depois o efeito da cada variável sobre o factor de resposta e apresenta-se a média do factor de resposta obtido para cada uma das variáveis e para cada um dos níveis seleccionados. O declive da recta obtida para cada variável é indicativo da influencia da dita variável sobre o factor de resposta. Quanto maior o declive da recta mais importante é essa influencia. A figura 3.1 corresponde à representacção gráfica dos efeitos sobre o factor de resposta de cada variável para cada nível, no caso do exemplo seleccionado.^[13]

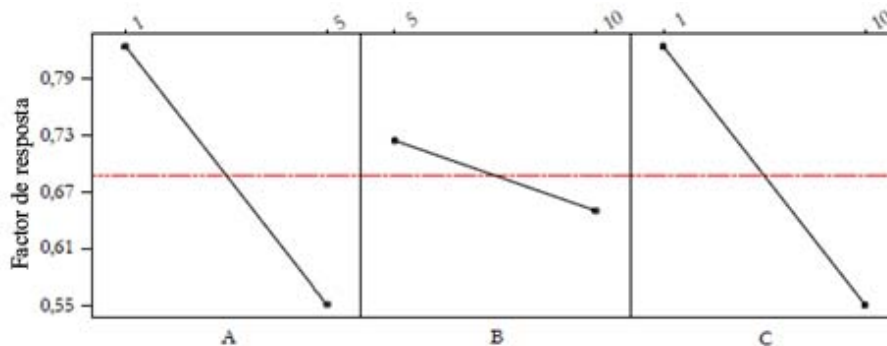


Figura 3.1 – Representação gráfica do efeito de cada variável no factor de resposta.^[13]

A representação gráfica das interações entre variáveis (figura 3.2) permite avaliar a existência ou não de interações entre as variáveis seleccionadas. Quando, nessa representação, as linhas são paralelas ou quase paralelas significa que a interação entre esses factores é pouco significativa. Pelo contrário, linhas que se cruzam ou tendem a cruzar-se indicam a existência de interações significativas entre as respectivas variáveis.^[13]

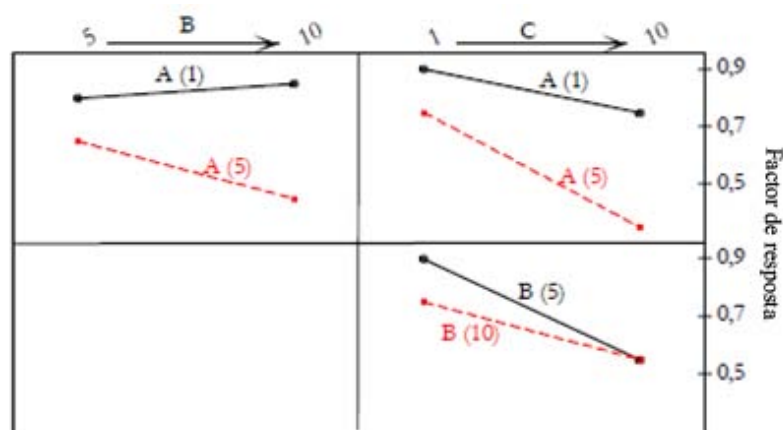


Figura 3.2 – Representação gráfica das interações entre variáveis.^[13]

Existem duas representações gráficas que fornecem informação relacionada com a selecção de variáveis influentes: o diagrama de Pareto e o gráfico de papel probabilístico normal.

O diagrama de Pareto baseia-se no método de Lenth e é uma ferramenta útil para analisar quais são as variáveis e as interações mais significativas para o factor de resposta, representando graficamente o módulo das estimações de cada efeito em ordem decrescente. Os efeitos significativos são aqueles que, no diagrama, ultrapassam a linha descontínua, a qual se calcula mediante a margem de erro simultâneo (SME). Na figura 3.3 mostra-se o diagrama de Pareto para o exemplo seleccionado.^[13]

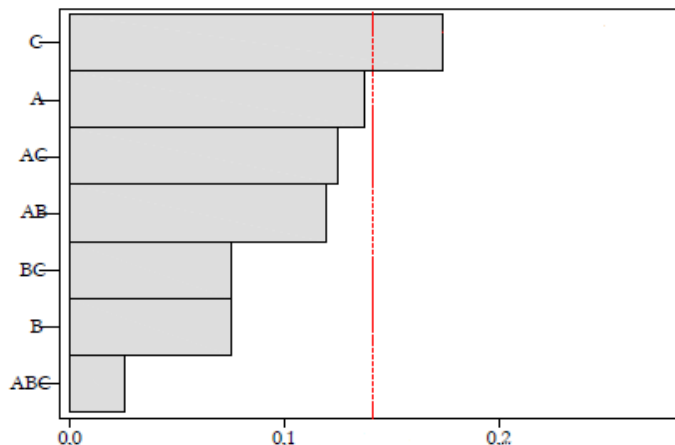


Figura 3.3 – Diagrama de Pareto.^[13]

Também se pode observar os efeitos significativos do desenho a partir do gráfico dos efeitos em papel probabilístico normal. Ao representar graficamente as estimações dos efeitos em papel probabilístico normal, os efeitos que são desprezáveis distribuem-se normalmente, com média zero e desvio padrão σ^2 , e tendem a localizar-se ao longo de uma linha recta, enquanto os efeitos significativos se afastam da dita recta. Na figura 3.4 mostra-se o gráfico dos efeitos em papel probabilístico normal para o exemplo seleccionado.^[13]

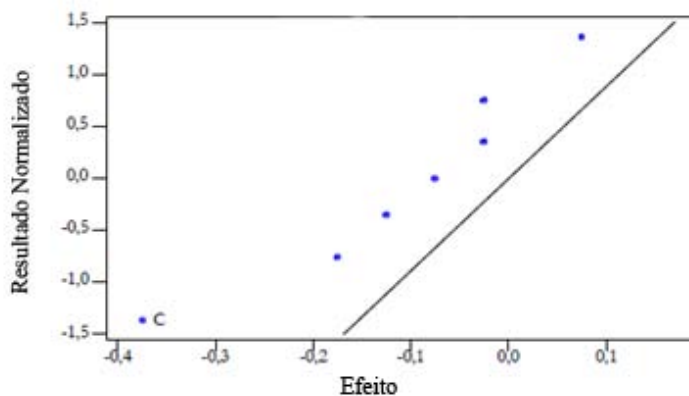


Figura 3.4 – Representação em papel probabilístico normal.^[13]

3.2.2 DESENHO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Os desenhos de Superfície de Resposta, por outro lado, são normalmente usados para examinar a relação entre uma ou mais variáveis de resposta e um conjunto de variáveis ou factores quantitativos experimentais. Estes métodos são frequentemente aplicados após a identificação dos factores controláveis “vitais” e se quer encontrar os valores para esses factores que optimizam a resposta. Os desenhos deste tipo são normalmente escolhidos quando se suspeita uma curvatura na superfície de resposta.^[13]

Os métodos de Superfície de Resposta podem ser usados para encontrar os valores de factores que permitem obter a „melhor” resposta, encontrar os valores de factores que satisfazem especificações operativas ou de processo, identificar novas condições de operação que produzem um aperfeiçoamento

na qualidade do produto relativamente à conseguida nas condições correntes, modelar uma relação entre factores quantitativos e uma resposta.^[13]

Para um desenho de 2 variáveis com dois níveis cada, uma série completa do desenho requer, um mínimo 9 observações, pressupondo um ponto central. Este, no entanto, pode e deve ser replicado entre 3 a 5 vezes no sentido de verificar convenientemente a curvatura da resposta. Este tipo de desenho pressupõe um número reduzido de ensaios com os quais se pode estudar eficazmente as relações entre as variáveis e a resposta. Pelo facto de só haver dois níveis para cada variável, deve supor-se que a resposta é aproximadamente linear no intervalo dos níveis escolhidos para as variáveis.

Inclusive para um número moderado de variáveis, o número total de combinações de variáveis num desenho de superfície de resposta é grande. Por exemplo, um desenho de 4 factores tem 30/31 combinações pelo que com frequência se opta por realizar apenas uma repetição do desenho. Um risco óbvio quando se realiza um desenho no qual não se levam a cabo repetições dos ensaios é que o modelo se pode ajustar ao ruído, dando origem a resultados enganosos.

Depois de seleccionar o desenho, o trabalho centra-se em construir uma primeira matriz de desenho para a correcta planificação dos ensaios, realização dos mesmos e posterior análise dos resultados. Seleccionando, por exemplo, um processo com duas variáveis A e B e os seus níveis correspondentes, obtém-se a matriz de ensaios seguinte (tabela 3.2), para um valor de alfa (α – distância de cada ponto axial ao ponto central de um desenho composto central):

Tabela 3.2 – Matriz de ensaios (Desenho de superfície de resposta).

Nº Ensaio	Distância ao ponto central	A	B
1	[-1,-1]	1,00	5,00
2	[1,-1]	5,00	5,00
3	[-1,1]	1,00	10,00
4	[1,1]	5,00	10,00
5	[-1.41,0]	0,17	7,50
6	[1.41,0]	5,83	7,50
7	[0,-1.41]	3,00	3,96
8	[0,1.41]	3,00	11,04
9	[0,0]	3,00	7,50
10	[0,0]	3,00	7,50
11	[0,0]	3,00	7,50

Uma vez realizados os ensaios incluídos na matriz procede-se à análise dos resultados, que se centra principalmente no estudo da influência que as variáveis têm no processo. A análise dos resultados realiza-se sempre para um intervalo de confiança determinado (habitualmente de 90-95%).

Geralmente, é realizada uma análise estatística ANOVA, da qual resulta uma tabela com os coeficientes do modelo gerado, o erro padrão da regressão (s), o R^2 e um R^2 ajustado, assim como uma outra tabela com a análise de variância e ainda os valores invulgares relativos aos ajustes e seus resíduos (Tabela 3.3). É possível verificar pelo valor dos coeficientes do modelo gerado que B é de longe a variável mais influente (valor mais alto), embora o ajuste esteja longe de ser excelente: R^2 de 0,8556.

Tabela 3.3 – Tabela de resultados da análise ANOVA.

Coeficientes de Regressão Estimados para Resposta						
	Coef	SE Coef	T	P		
Constante	27,0000	1,2744	21,186	0,000		
A	0,6464	0,7804	0,828	0,445		
B	3,4445	0,7804	4,414	0,007		
A*A	-0,5625	0,9289	-0,606	0,571		
B*B	-2,8125	0,9289	-3,028	0,029		
A*B	0,5000	1,1037	0,453	0,670		
S = 2,20739 PRESS = 163,524						
R-Sq = 85,56% R-Sq(pred) = 3,08% R-Sq(adj) = 71,12%						
Análise de Variância para Resposta						
Fonte	DF	Seq SS	Ajus SS	Ajus MS	F	P
Regressão	5	144,364	144,364	28,873	5,93	0,037
Linear	2	98,262	98,262	49,131	10,08	0,018
A	1	3,343	3,343	3,343	0,69	0,445
B	1	94,919	94,919	94,919	19,48	0,007
Quadrática	2	45,102	45,102	22,551	4,63	0,073
A*A	1	0,433	1,787	1,787	0,37	0,571
B*B	1	44,669	44,669	44,669	9,17	0,029
Interação	1	1,000	1,000	1,000	0,21	0,670
A*B	1	1,000	1,000	1,000	0,21	0,670
Erro Residual	5	24,363	24,363	4,873		
Falta de ajuste	3	22,363	22,363	7,454	7,45	0,121
Erro puro	2	2,000	2,000	1,000		
Total	10	168,727				
Obs	OrdemPad	Resposta	Ajuste	Ajuste SE	Resíduo	Resíduo Pd
1	1	20,000	20,034	1,745	-0,034	-0,03
2	2	23,000	20,327	1,745	2,673	1,98
3	3	25,000	25,923	1,745	-0,923	-0,68
4	4	30,000	28,216	1,745	1,784	1,32
5	5	26,000	24,961	1,745	1,039	0,77
6	6	24,000	26,789	1,745	-2,789	-2,06 R
7	7	15,000	16,504	1,745	-1,504	-1,11
8	8	26,000	26,246	1,745	-0,246	-0,18
9	9	27,000	27,000	1,274	-0,000	-0,00
10	10	28,000	27,000	1,274	1,000	0,55
11	11	26,000	27,000	1,274	-1,000	-0,55

R denota uma observação com um resíduo padrão elevado.

Juntamente com a análise anterior podem ainda ser gerados os gráficos de resíduos que avaliam o ajuste do modelo à regressão e ANOVA. Estes ajudam a determinar se as suposições comuns estão a ser respeitadas. Se sim, então a regressão de menor R² irá produzir estimativas de coeficientes com a menor variação possível.

O gráfico de contornos permite uma visão a duas dimensões onde todos os pontos que têm a mesma resposta estão conectados de modo a produzir linhas de contornos com a mesma resposta (linhas de iso-resposta). O gráfico da figura 3.5 permite verificar que a resposta é mais elevada quando os valores de A são mais altos e os de B estão aproximadamente entre 8 e 10, e são mais baixos para valores baixos de B, independentemente dos de A.

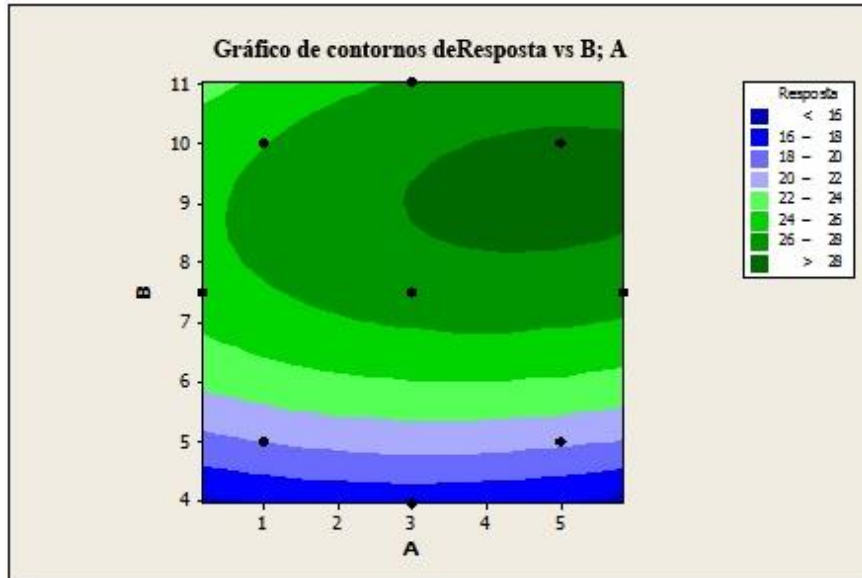


Figura 3.5 – Gráfico de contornos: representação das áreas de iso-resposta.

O gráfico de superfície (Figura 3.6), por sua vez, apresenta uma vista tridimensional que pode permitir uma percepção mais clara da resposta com a variação dos parâmetros escolhidos, dado que enquanto o gráfico de contornos apresenta a resposta em gamas ou degraus, a superfície de resposta é contínua. É possível verificar que a resposta é mais elevada para valores de B entre 8 e 10 mas que existe também um valor de A correspondente a um pico de resposta, próximo de 5.

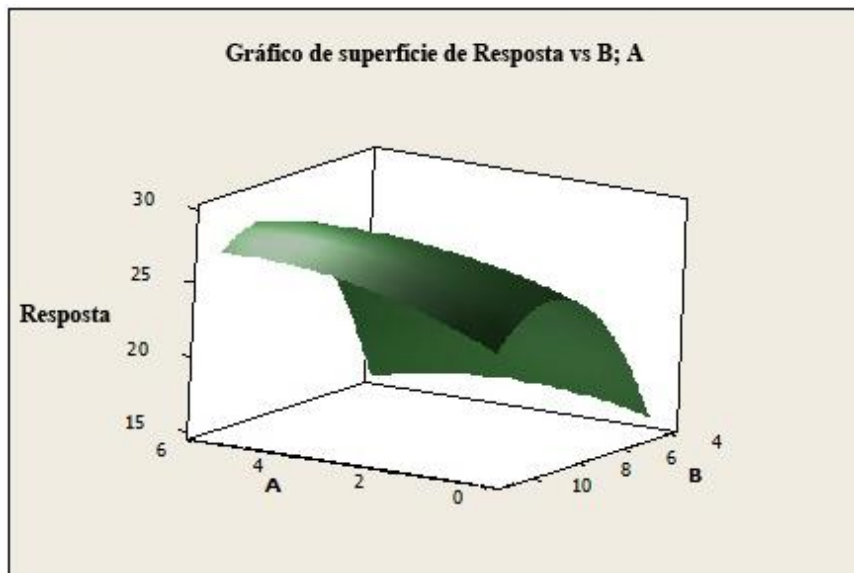


Figura 3.6 – Gráfico de superfície de resposta: representação da superfície 3D da resposta.

4

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1. INSTALAÇÃO

O trabalho experimental para estudo do processo oxidativo electro-foto-Fenton foi realizado na instalação piloto SOLEX, existente nas instalações da PSA. A instalação é constituída por um colector solar de CPC, um tanque esférico de recirculação, uma bomba, um compressor para injeção de ar e ainda uma célula electroquímica EC Electro MP-Cell, a qual é alimentada por uma fonte de alimentação Agilent Technologies (Modelo 6574A). O volume global do fotoreactor é de 40 L.

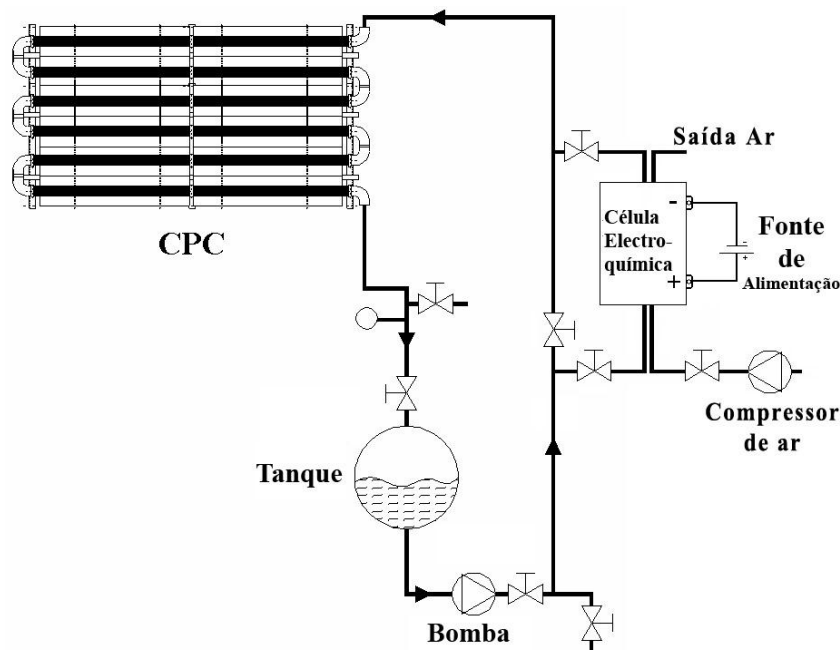


Figura 4.1 – Representação esquemática da instalação.

O colector solar é uma unidade CPC (concentrador parabólico composto) com uma área de 3.08 m², com uma inclinação de 37°, composto por 2 módulos de 12 tubos de vidro (30 mm de diâmetro) ligados em série, num total de 22 L, conectados por junções de polipropileno, com respectivos espelhos de CPC de alumínio anodizado.

O sistema, representado esquematicamente na figura 4.1 (a figura 4.2 apresenta diversas fotos do sistema), funcionava com um volume de 32 L de água destilada que era inserido no tanque de recirculação sendo depois feito circular por acção da bomba hidráulica na direcção da célula electroquímica ou para a tubagem de expulsão do sistema. Por motivos de facilidade de acesso e segurança, instalou-se também um *by-pass* à célula, que permitia que a água seguisse o restante circuito sem passar pela mesma. Foi também conectada tubagem à célula desde o compressor, o que permitia a entrada de ar, sendo a saída correspondente deixada em aberto. Depois de passar na célula (ou através do *by-pass*) a água seguia para o reactor de CPC, retornando por fim ao tanque de recirculação. O circuito dispunha ainda de uma saída antes deste tanque para tomada de amostras.



Figura 4.2 – Fotos da planta de trabalho. De cima para baixo e da esquerda para a direita: célula electroquímica, compressor de ar, tanque esférico de recirculação, painéis de colectores CPC, fonte de alimentação, *by-pass* à célula, controlador da bomba de água.

4.2. CÉLULA ELECTROQUÍMICA

4.2.1. CARACTERÍSTICAS

A célula electroquímica usada foi o modelo MP Cell da Electrocell AB (figura 4.3), um célula de membrana constituída por um ânodo DSA/O₂ (*Dimensionally Stable Anode*), carbono não catalisado (*Black Pearls 2000*) em pano de carbono, uma placa de fornecimento de corrente de titânio, um repartidor do fluido electrólito e um repartidor de ar em polipropileno (PP), 6 juntas de EPDM (etileno-propileno-dieno), 2 quadros finais que incluem conexões de tubagem de NPT de 0,5". Outras características são: área de eléctrodo de 0,01 m², intensidade de corrente máxima de 4 kA/m², espaçamento inter-eléctrodo de 6mm, fluxo do electrólito desde 1 até 5 L/min e a velocidade do fluido através da célula entre 0,03 e 0,3 m/s.^[14]

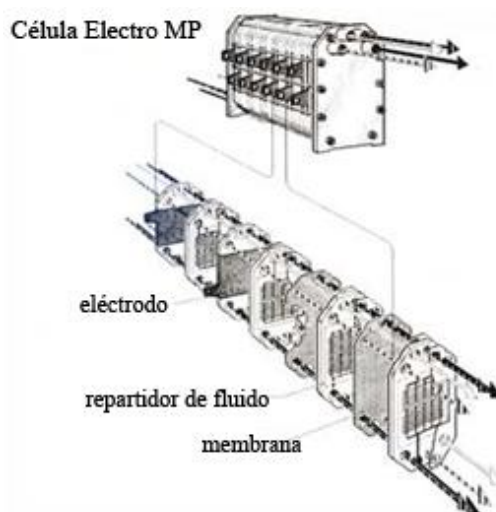


Figura 4.3 – Visão explodida do interior da célula.^[14]

4.2.2. MODO DE FUNCIONAMENTO

Como referido anteriormente na introdução ao processo electroquímico, a geração de peróxido através deste método necessita do fornecimento de três elementos principais: água, oxigénio (sendo que este pode ser introduzido na célula na forma pura ou em ar) e energia eléctrica (figura 4.4). No interior da célula, o O₂/ar circula apenas pelo repartidor de ar, no interior do cátodo. Por sua vez, o electrólito é introduzido pelo outro repartidor, no ânodo, passando através da membrana até contactar com o cátodo onde, pela reacção (3) se gera peróxido de hidrogénio. Esta membrana selectiva tem a função de separar os dois eléctrodos e impedir a mistura do H₂O₂ gerado no cátodo, evitando a sua destruição no ânodo através das reacções (8) e (23).^[12] Para além disso, pode ajudar no transporte de hidrogeniões (H⁺) desde o ânodo até ao cátodo, promovendo a manutenção de um pH ácido nessa zona.^[12,15] A figura 4.5 representa as principais reacções passíveis de ocorrer junto do cátodo de uma célula de membrana, quer de geração quer de degradação de compostos orgânicos.



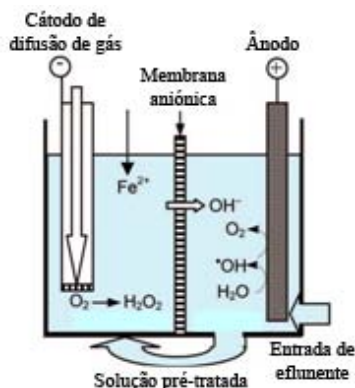


Figura 4.4 – Representação esquemática da célula electroquímica.^[12]

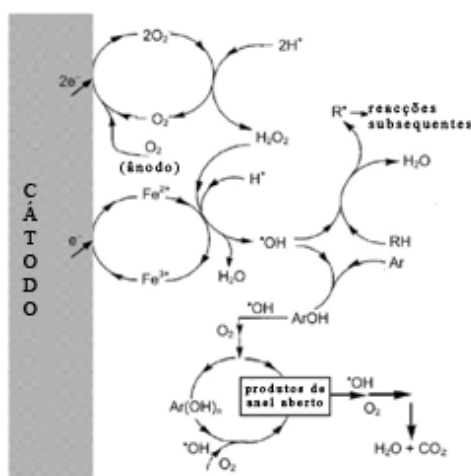


Figura 4.5 – Representação esquemática da electrogeração de H₂O₂ na célula electroquímica.^[12]

4.3. DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

A concentração de H₂O₂ foi monitorizada pelo método do Oxissulfato de titânio (IV), segundo o qual se adicionam 0.5 ml de solução de Oxissulfato de titânio (IV) a 5ml de amostra. A concentração de peróxido foi obtida através da leitura num espectrofotómetro Unicam-2, a 410 nm.

Na determinação colorimétrica da concentração total de ferro dissolvido utilizou-se o método de 1,10-fenantrolina, pelo qual se adiciona 1 ml de fenantrolina e 1 ml de ácido acético a 4 ml de amostra, fazendo a leitura num espectrofotómetro Unicam-2, a 510 nm.

O Carbono Orgânico Total (COT) foi quantificado através da medida do carbono orgânico dissolvido (COD) por injeção directa de amostras filtrada num analisador Shimadzu 5000A com um detector NDIR e calibrado com soluções padrão de ftalato de potássio.

A concentração de catiões foi determinada em cromatógrafo iónico Dionex DX-120, equipado com uma coluna Dionex Ionpac CS12A 4x250 mm. A eluição isocrática foi feita com H₂SO₄ (10 mM) a um fluxo de 1,2 ml/min. A concentração de aniões foi determinada com um cromatógrafo iónico Dionex DX-600 com uma coluna Dionex Ionpac AS11-HC 4x250 mm. O programa de gradiente foi pré-corrido durante 5 min com 20 mM de NaOH, uma injeção de 8 min com 20 mM NaOH e uma injeção de 7 min com 35 mM de NaOH, a um fluxo de 1,5 ml/min.

A concentração de fenol foi quantificada adicionando 2 ml de amostra a 2 ml de metanol, filtrando a mistura, a qual foi analisada num equipamento HPLC (Agilent Technologies, série 1100) com um detector UV-DAD e uma coluna C-18 (LUNA 5 µm, 3x150 mm da Phenomenex) como fase estacionária.

A concentração de cada um dos cinco contaminantes emergentes foi determinada por UPLC-UV (série 1200, Agilent Technologies, Palo Alto, CA). As amostras foram separadas usando uma coluna analítica C-18 de fase inversa (XDB-C18 1,8 µm, 4,6x50 mm).

4.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.4.1. PREPARAÇÃO DE EXPERIÊNCIAS

Todas as experiências referidas seguiram uma sequência genérica de passos para a sua preparação, podendo variar em quantidades ou tipos de reagentes adicionados, e que consistiu em:

- (i) Preparação dos reagentes a adicionar (ácido sulfúrico, ácido nítrico, solução de sulfato de ferro, solução de nitrato de ferro, solução de fenol, soluções de contaminantes, solução de cloreto de sódio, solução de sulfato de sódio);
- (ii) Limpeza simples/dupla do circuito da água com passagem de água destilada e purga de volumes mortos nas tubagens;
- (iii) Introdução do volume de água desejado no circuito (32-35 L);
- (iv) Adição da(s) solução(ões) de contaminante(s) e período de homogeneização de 15-20 min;
- (v) Ajuste de pH para o valor desejado (com H₂SO₄ ou HNO₃);
- (vi) Adição da solução de ferro (catalisador) e/ou sulfato, com subsequente período de homogeneização de 15-20 min;
- (vii) Início do período experimental com a activação da célula electroquímica com a ligação dos equipamentos de fornecimento à célula (fonte de alimentação e compressor de ar) e destapamento (ou não) dos colectores;
- (viii) Colheita de amostras em períodos designados e sua análise em laboratório.

4.4.2. FONTE DE ALIMENTAÇÃO

A grandeza eléctrica com que se trabalha normalmente em processos de electroquímica é a Intensidade de Corrente – I (A). Por esse motivo, procurou-se sempre regular a fonte de alimentação para a maior intensidade de corrente possível. No entanto, esta grandeza encontra-se directamente relacionada com a tensão – U(V) e com a resistência do circuito que, neste caso, é essencialmente afectada pela própria célula electroquímica - R(Ω) -, através da equação (24).

$$I = \frac{U}{R} \quad (24)$$

No entanto, verificou-se não ser possível efectuar a regulação do sistema em termos de intensidade de corrente, já que o equipamento imediatamente se auto ajustava à tensão máxima para fornecer também a intensidade máxima, condicionada à resistência existente no circuito (por exemplo, para I=10 A e U=60 V o sistema podia fornecer os 60 V mas a uma intensidade de 2,8 A, devido à resistência do

mesmo). Daí, optou-se por operar sempre não em modo de corrente constante mas sim de tensão constante, definindo assim valores de voltagem entre 0 e 60 V, correspondente às capacidades mínima e máxima da fonte.

5

DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Como referido anteriormente, ainda que haja vários estudos sobre este tipo de sistemas à escala laboratorial, à escala piloto a situação altera-se muito, não tendo sido encontrada na bibliografia qualquer referência da existência de outra planta como a presente nas instalações da PSA. Deste modo, o conhecimento prático existente sobre esta matéria era muito limitado e isso tornou o presente trabalho pioneiro mas também bastante mais difícil.

Assim, a execução de ensaios decorreu segundo o método de „tentativa e erro“, tendo havido diversas alterações aos planos estabelecidos no decurso dos trabalhos, resultado de dúvidas que eram esclarecidas e outras que surgiam, revelando fraquezas ou insuficiências nesses planos. Por outro lado, ocorreram também vários problemas de equipamento que limitaram fortemente a componente experimental deste trabalho.

5.1. PRIMEIROS ENSAIOS

Dado não só se conhecer muito pouco do comportamento de um sistema deste tipo à escala piloto como também devido à falta de experiência do próprio investigador neste campo, optou-se por realizar primeiro uma série de experiências que lhe permitissem uma familiarização com o sistema e ainda com o trabalho, equipamentos e métodos laboratoriais.

O primeiro ensaio teve como único objectivo provar o funcionamento da célula electroquímica. Neste ensaio, por ser o primeiro, procedeu-se à determinação do caudal de trabalho já que este não correspondia mais ao disponibilizado pela bomba devido ao aumento da perda de carga provocado pela introdução da célula electroquímica no circuito. Para isso, encheu-se um goblé de plástico de 2 L durante 30 s e, dividindo o volume obtido pelo referido tempo, calculou-se o caudal (Q) de trabalho (equação 25):

$$Q = \frac{V}{\Delta t} = \frac{2,8L}{0,5 \text{ min}} = 5,6L / \text{min} \quad (25)$$

As condições experimentais foram apenas de pH 2,80, tensão de corrente de 60 V e ausência de radiação com cobertura dos colectores, uma vez que isso apenas iria promover a degradação fotolítica do peróxido formado dada a ausência do catalisador. Diversas amostras foram depois colhidas, a tempos médios de 10 min, e analisadas quanto à concentração de peróxido de hidrogénio.

A figura 5.1 apresenta a curva de produção de H₂O₂ obtida, a qual prova efectivamente que a célula funcionava e a electrogeração de peróxido era possível.

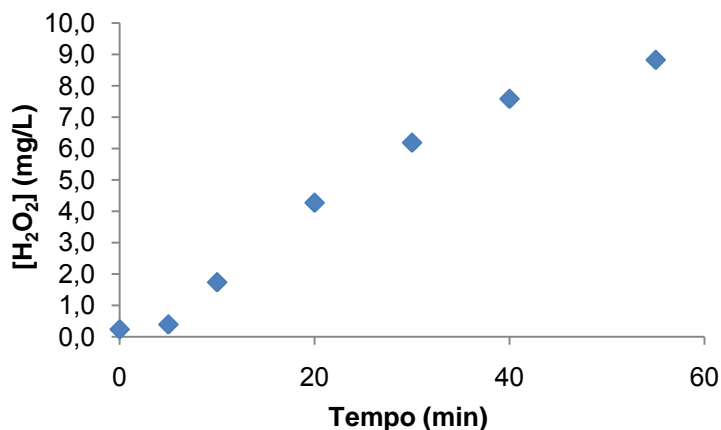


Figura 5.1 – Electrogeração de peróxido de hidrogénio.

O passo seguinte consistiu na determinação da cinética de produção de peróxido apenas a pH ácido, sem adição de catalisador ou destapamento dos colectores (o que seriam condições EFFS). Para isso, realizou-se uma experiência similar à anterior mas deixando decorrer um tempo suficiente para que a concentração de H₂O₂ pudesse estabilizar. Assim, os resultados obtidos foram os seguintes:

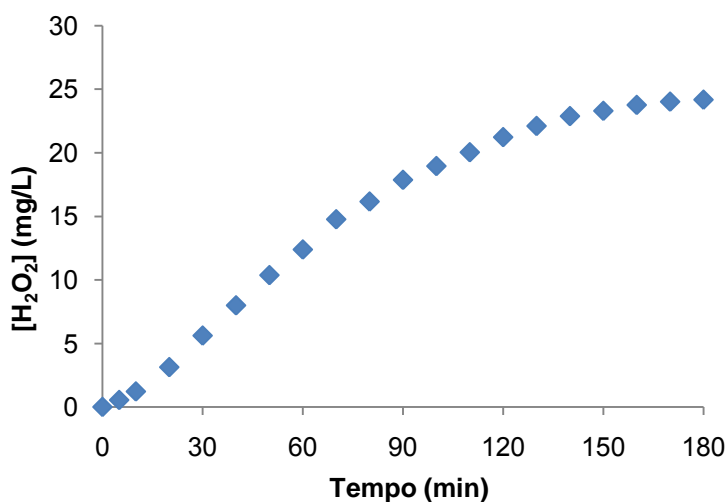


Figura 5.2 – Variação da concentração de H₂O₂ com o tempo.

Na figura 5.2 é possível observar duas fases distintas de electrogeração na primeira das quais a velocidade de geração é elevada (declives mais acentuados), diminuindo gradualmente a partir dos 60min para começar a estabilizar aos 160 min, aproximadamente. Esta estabilização terá que ver com o aumento da velocidade de decomposição no cátodo provocada pelas reacções (5) e (6), que acaba por compensar totalmente a velocidade de formação de peróxido pela reacção (3). Verificou-se ainda que o valor final obtido é bastante mais elevado do que o do ensaio anterior (~9 mg/L), tendo-se conseguido obter uma concentração máxima de H₂O₂ de cerca de 24 mg/L.

Depois deste ensaio optou-se por ensaiar a degradação de uma mistura de cinco contaminantes pertencentes ao grupo dos CE em condições EFFS, o que permitiria não só avaliar a capacidade de degradação deste tipo de compostos por esta tecnologia como também uma familiarização com o equipamento de UPLC e respectivo método de análise.

Assim, preparou-se uma solução mista de cinco contaminantes emergentes (Flumequina, Progesterona, Carbamazepina, Hidroxibfenilo, Sulfametoxazol), com uma concentração total de 100

ppb. As condições usadas foram de pH ácido de cerca de 2,8, tensão de corrente de 60 V e uma concentração de ferro de 2 mg/L, com os colectores destapados para fazer uso da radiação solar. A figura 5.3 apresenta os resultados obtidos:

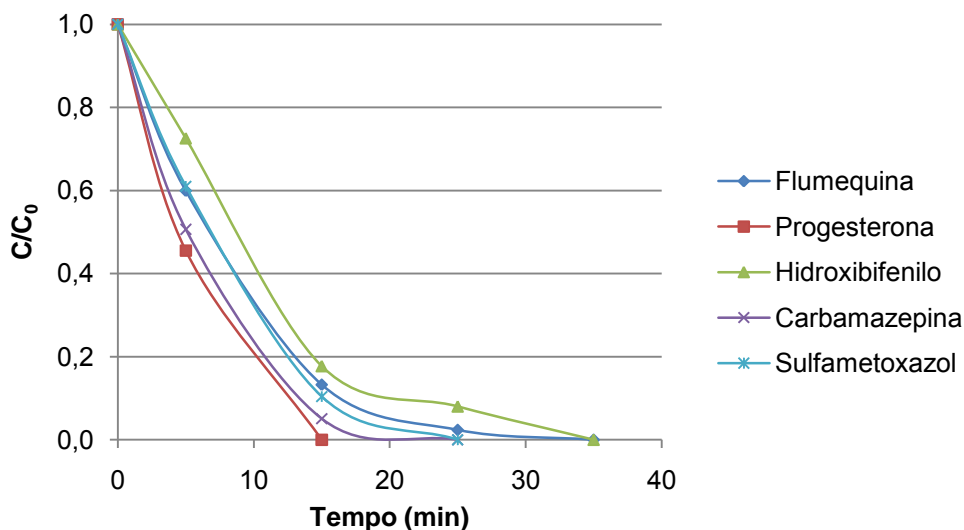


Figura 5.3 – Relação entre a fracção de contaminante presente em solução e o tempo de ensaio.

Como se pode ver na figura anterior, a degradação dos diversos componentes levou entre 15 e 35 min, sendo que a progesterona foi o contaminante degradado mais rapidamente. No entanto, ainda que esta tecnologia possa ser efectivamente eficiente na degradação deste tipo de compostos, a concentração usada era muito baixa e esse facto deverá ter sido determinante para a rapidez de eliminação registada. Neste ensaio registou-se ainda, como esperado, uma baixa concentração de H₂O₂ em solução (figura 5.4) durante os primeiros 35 min, dado que enquanto era produzido era simultaneamente usado na degradação dos contaminantes. Fintos esses 35 min, registou-se uma subida da sua concentração, momento que coincide com a altura em que a totalidade dos contaminantes introduzidos já havia sido degradada. Ainda assim, não aumenta muito e estabiliza cerca de 20 min depois, provavelmente devido à participação na degradação dos subprodutos entretanto gerados.

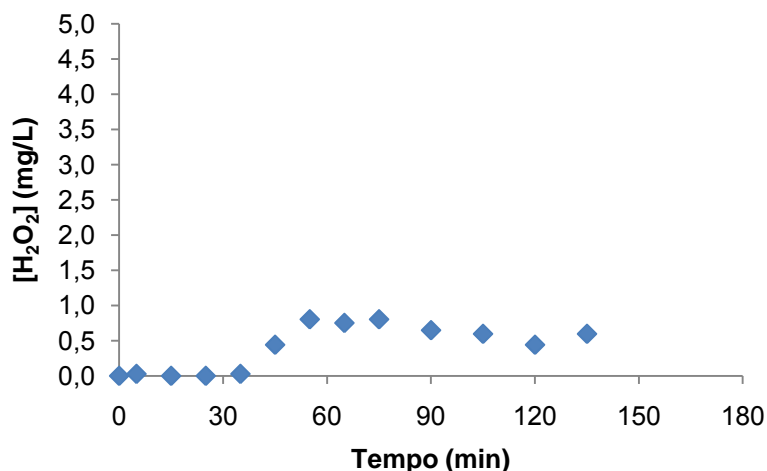


Figura 5.4 – Variação da concentração de H₂O₂ ao longo do ensaio com CE.

Posteriormente, procedeu-se à realização de uma série de ensaios com o objectivo de avaliar a produção de H_2O_2 em várias condições: fazendo variar, pela primeira vez, a voltagem usada, o caudal de ar e ainda usando condições EFFF, ou seja, com introdução de ferro e destapamento dos colectores simultaneamente.

No primeiro destes ensaios, com voltagem de 30 V, verificou-se uma variação da concentração de H_2O_2 algo diferente do ensaio com 60 V, já que não apresenta uma primeira fase linear e depois estabiliza mas sim um período inicial com baixa produção, depois do qual começa então a aumentar linearmente sem chegar, no entanto, a estabilizar num valor máximo. Como seria de esperar, registaram-se também valores menores peróxido produzido e de corrente gerada. Os valores de concentração de corrente rondaram a metade dos anteriores, entre 1 e 1,3 A e ao fim de 3 h o valor máximo de concentração encontrado foi de apenas 10 ppm (figura 5.5), bastante inferior aos 24 ppm conseguidos com 60 V. No entanto, ao contrário deste ensaio, verificou-se que ao fim das 3 h a concentração de peróxido ainda não havia estabilizado e mantinha a tendência de aumento.

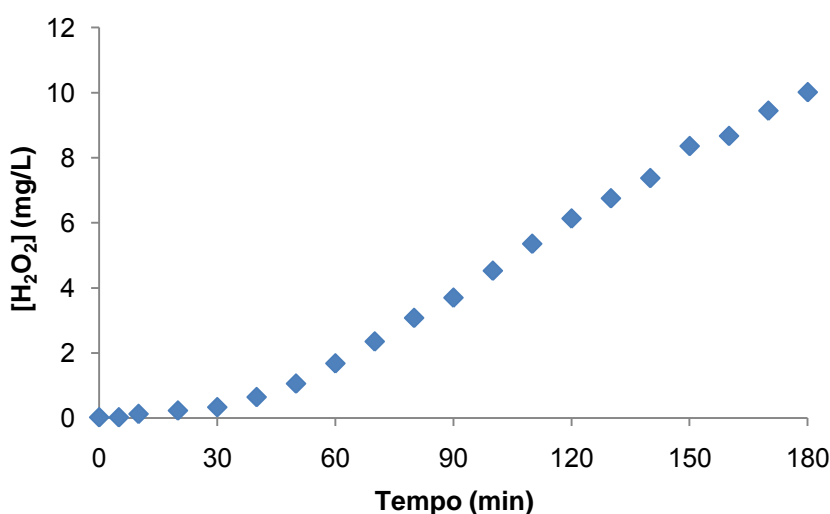


Figura 5.5 – Variação da concentração de H_2O_2 com o tempo, para 30 V.

Por esta altura surgiu um problema técnico com o compressor de ar usado até então, o que forçou a sua troca por um outro que, infelizmente, não era do mesmo modelo, de modo que foi necessário repetir um dos ensaios anteriores para que os resultados pudessem ser comparáveis com o menor erro possível. Desta vez usou-se um rotâmetro para medição do caudal de ar injectado no sistema.

Assim, nos três ensaios seguintes fez-se variar o caudal de ar usado entre os valores de 20, 35 e 45 L/min. Os resultados estão apresentados na figura 5.6, e permitem verificar que para um caudal de ar de 35 L/min a concentração ao fim de 2 h foi de 12 mg/L, enquanto que para 45 L/min foi de 10,2 mg/L e para 30 L/min de apenas 8,8 mg/L. Deste modo, parece haver a indicação da existência de um caudal óptimo de operação em que a geração de peróxido é mais elevada, para $Q_{ar} = 35$ L/min. Ainda assim, a concentração registada ao fim de 3 h de ensaio, para este caudal de ar, foi de 17 mg/L, bastante inferior aos 24 mg/L do ensaio correspondente realizado antes com o primeiro compressor (figura 5.2), ainda que ao fim de quase 5 h essa concentração começasse a estabilizar nos 21 mg/L. Deste ensaio para diante, o caudal de ar usado foi sempre de 35 L/min.

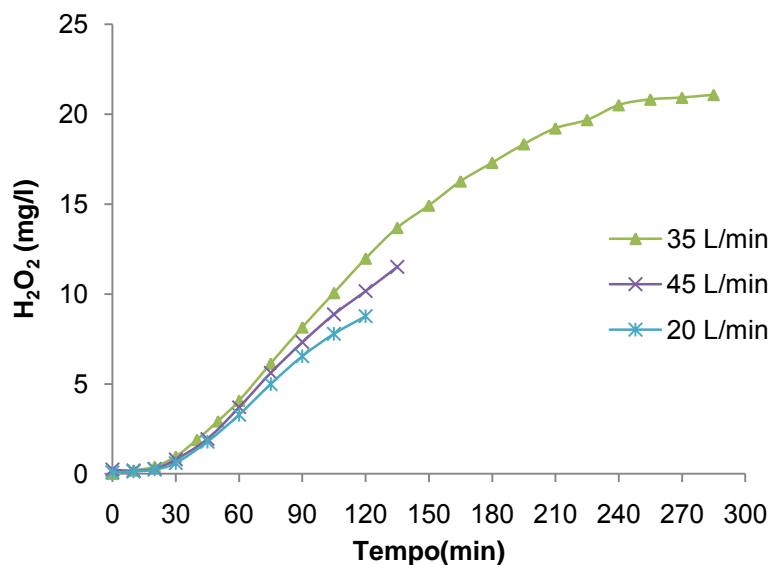


Figura 5.6 – Variação da concentração de H_2O_2 com o tempo, para diversos caudais de ar.

Por fim, realizou-se um outro ensaio, desta feita nas condições gerais de EFFS, ou seja, não só em ambiente ácido mas também na presença de ferro como catalisador e ainda de radiação solar. A concentração de H_2O_2 em solução durante o ensaio está apresentada na figura 5.7 e verificou-se que é bastante mais reduzida que nos ensaios anteriores, sugerindo que, na ausência de compostos orgânicos, estas condições não favorecem o aumento da concentração de H_2O_2 em solução. Assim, esta baixa concentração deve-se à não só à acção fotolítica da radiação (equação (21)) que contribui para a degradação do peróxido formado mas também, e principalmente, às reacções (9) e (15), que por sua vez são potenciadas pela acção regenerativa de Fe^{2+} da radiação (equação (20)).^[12]

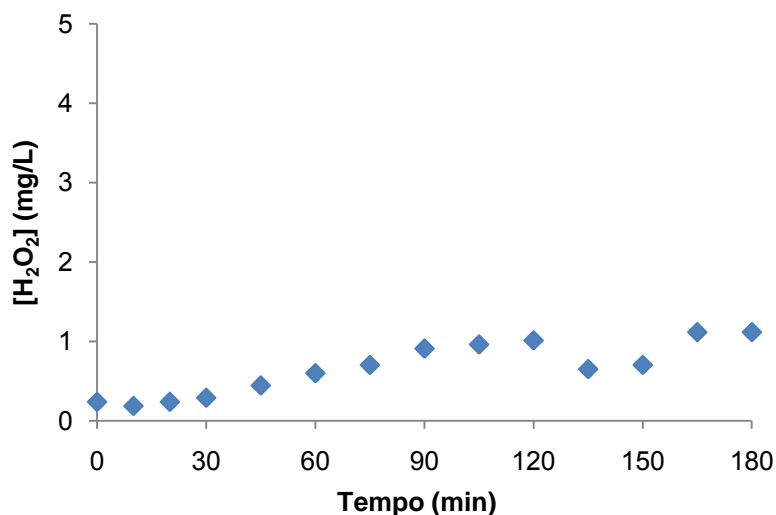


Figura 5.7 – Variação da concentração de H_2O_2 com o tempo.

5.2. MATRIZ DE DESENHO FACTORIAL

O objectivo seguinte foi o estudo do sistema, das melhores condições de trabalho e o seu comportamento na degradação de um composto modelo, neste caso o fenol. Para melhor realizar esse

estudo e obter resultados mais fiáveis recorreu-se ao desenho factorial de experiências e assim obter uma matriz de ensaios que permitisse a análise dos vários parâmetros em causa e as suas interações. Assim, com a ajuda do programa MiniTab elaborou-se uma matriz de ensaios (tabela 5.1) que totalizava 16 ensaios com condições variáveis, que permitiriam depois, através do mesmo programa, realizar uma análise estatística dos dados e gerar um modelo matemático que traduzisse o comportamento do sistema face às variáveis em causa.

Tabela 5.1 – Matriz de desenho factorial gerada pelo programa MiniTab.

Ensaio	Voltagem (V)	Radiação* (kJ/L)	Salinidade** (ppm)	Ferro (ppm)
M1	60	0	2500	10
M2	60	0	2500	2
M3	60	0	0	10
M4	60	0	0	2
M5	60	30	2500	10
M6	60	30	2500	2
M7	60	30	0	10
M8	60	30	0	2
M9	30	0	2500	10
M10	30	0	2500	2
M11	30	0	0	10
M12	30	0	0	2
M13	30	30	2500	10
M14	30	30	2500	2
M15	30	30	0	10
M16	30	30	0	2

* O valor de 0 corresponde a ter os colectores cobertos.
 ** Este valor corresponde à $[\text{SO}_4^{2-}]$ e não inclui o proveniente do ácido.

Em todos os ensaios, a concentração de fenol usada era de 10ppm e a duração destes foi de 2 h ou até atingir uma dose de radiação de 30 kJ/l. O factor de resposta usado correspondia à concentração de fenol presente em solução no final do ensaio.

De notar que, dado ser uma planta piloto, a radiação não era providenciada por lâmpadas UVA mas sim directamente pelo sol, pelo que não era um factor regulável. Assim, dias com diferentes condições meteorológicas afectariam diferentemente o sistema, com mais ou menos radiação a chegar aos colectores e desse modo reduzindo ou aumentando o tempo de ensaio. O que se tentou, no entanto, foi fazer coincidir o tempo necessário para atingir a dose de 30 kJ/l com as 2 h dos ensaios sem radiação. Embora não ausente de um erro associado, conseguiu-se, através de conhecimento experimental adquirido, fazer coincidir os dois tempos, com uma variação máxima de 4 min.

Cinco ensaios da matriz foram então realizados com sucesso e os seus resultados registados. No entanto, mais uma vez, novas questões se levantaram e chegou-se à conclusão de que de pouco serviria saber como se comporta o sistema na degradação do fenol sem saber de antemão as características do próprio sistema. No fundo, resultaria em saber que o sistema é eficaz (ou não) na degradação de um contaminante específico mas não saber as razões por detrás dessa (in)eficácia, nem se o mesmo se passaria com outros compostos. De facto, tornava-se fundamental conhecer primeiro a produção efectiva de H_2O_2 do sistema, as condições óptimas para potenciar essa produção, assim como saber se é eficiente e competitivo, por comparação com outros sistemas existentes como Fenton e foto-Fenton (e os correspondentes sistemas com uso de radiação solar).

Independentemente disso, existem dados sobre cinco ensaios que foram ainda assim analisados no

sentido de extrair informação sobre o processo e sobre a influência de algumas das suas variáveis.

Tabela 5.2 – Ensaios da matriz factorial com resultados registados.

Ensaio	Voltagem (V)	Radiação (kJ/L)	Salinidade (ppm)	Ferro (ppm)
M3	60	0	0	10
M7	60	30	0	10
M8	60	30	0	2
M15	30	30	0	10
M16	30	30	0	2

Essencialmente, existem quatro pares de ensaios comparáveis, ou seja, dos quais se pode retirar conclusões acerca da influência de um parâmetro: M3 e M7 (radiação), M7 e M8 (ferro), M7 e M15 (voltagem) e ainda M8 e M16 (voltagem). Isto porque não é possível comparar com segurança ensaios que tenham variação de mais do que um parâmetro, porque as diversas sinergias influiriam no resultado final. Esse seria um objectivo apenas passível de ser atingido com a execução de toda a matriz e posterior análise estatística com o programa Minitab.

Comparando o ensaio M3 com o M7 (figura 5.8), cujas condições apenas variam no uso da radiação, verifica-se que no primeiro existe muito pouca degradação do fenol - não mais de 9% - e os valores de COT não decrescem, ao passo que no segundo, com radiação, a degradação atinge os 81% e os valores de COT apresentam também um decréscimo apreciável. Isto indica que o uso de radiação favorece muito o processo de degradação de compostos orgânicos, devido à acção sinérgica da mesma, não só aumentando a regeneração de Fe^{2+} e a produção de $\cdot\text{OH}$ adicional através da fotólise de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ (reacção (20)) como também pela fotólise dos complexos com $\text{Fe}(\text{III})$ (reacção (22)), para além da fotólise directa do fenol, embora em menor extensão.^[12] Por outro lado, em ambos os ensaios a concentração de H_2O_2 sobe ao longo do tempo mas sempre com valores muito baixos, que não ultrapassam os 1,5 ppm, já que à medida que se produz vai sendo usado nas reacções de degradação da matéria orgânica, permanecendo sempre pouco em solução.

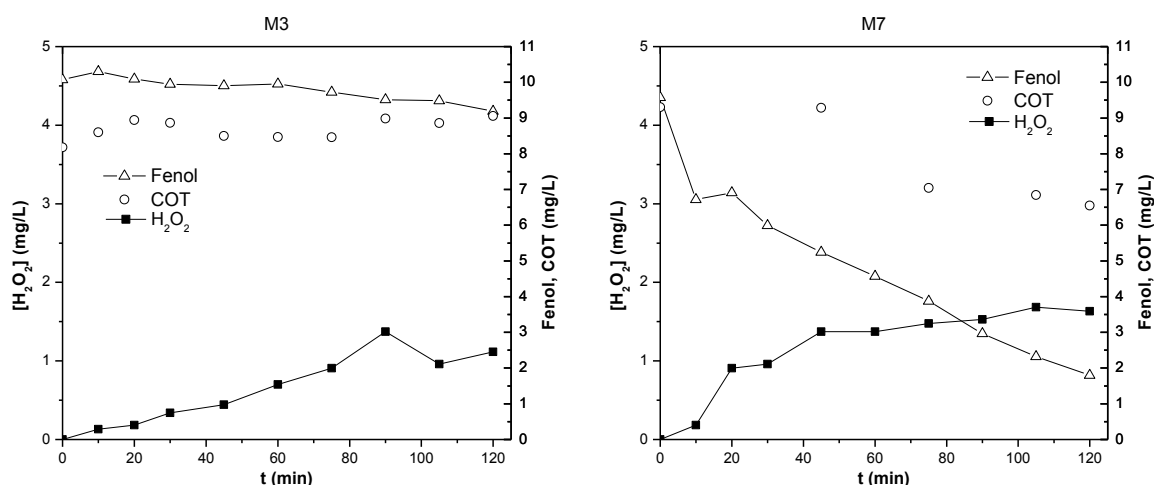


Figura 5.8 – Variação dos parâmetros de análise nos ensaios M3 e M7.

Nos ensaios M7/M8 e M15/M16 (figuras 5.9 e 5.10), ambos com radiação, apenas se variou a concentração de ferro usada. Comparando, verifica-se que os resultados são, em geral, semelhantes,

ainda que com uma concentração de ferro menor se atinja uma degradação de fenol um pouco menor, dos cerca de 73% no ensaio M8, contra os já referidos 81% em M7, e de 36% no ensaio M16 contra 67% em M15. Daqui infere-se que maiores concentrações de ferro contribuem para maior degradação mas não de um modo muito significativo. De facto, a literatura demonstra que a máxima degradação ocorre para uma concentração otimizada do catalisador, já que a uma concentração superior a geração do oxidante é progressivamente inibida devido à maior extensão a que se dá a reacção (14). A concentração óptima, no entanto, depende do cátodo usado.^[12] De notar que no ensaio M8 a concentração inicial de fenol não correspondia aos 10 mg/L (ou próximo), o que pode ser um indicador de uma má homogeneização inicial da solução. Também nos ensaios M8, M15 e M16 se registou uma baixa concentração de H₂O₂ ao longo do tempo, não ultrapassando os 0,649 mg/L no primeiro caso, os 1,166 mg/L no segundo e os 0,390 mg/L no terceiro, sendo este o valor mais baixo de todos.

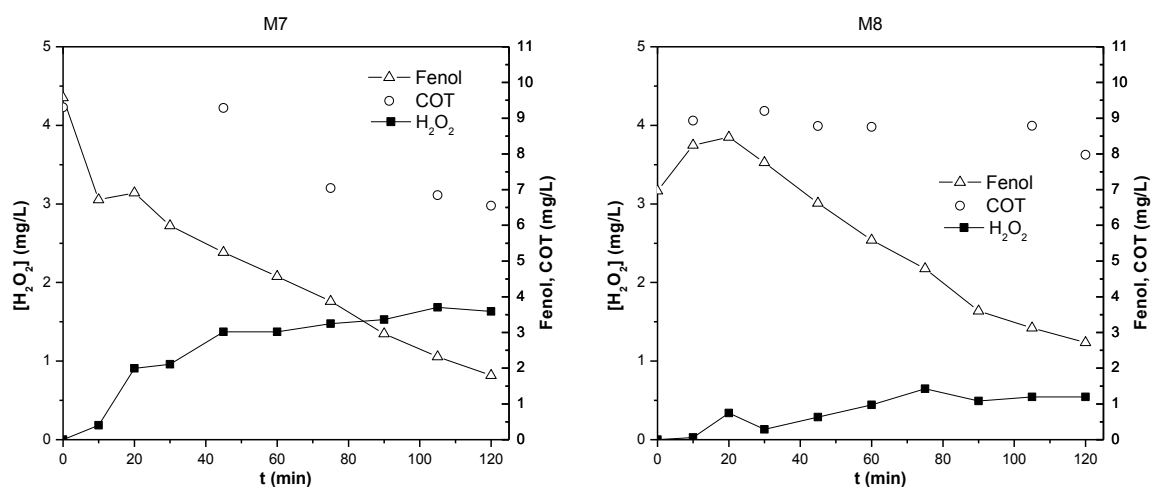


Figura 5.9 – Variação dos parâmetros de análise nos ensaios M7 e M8.

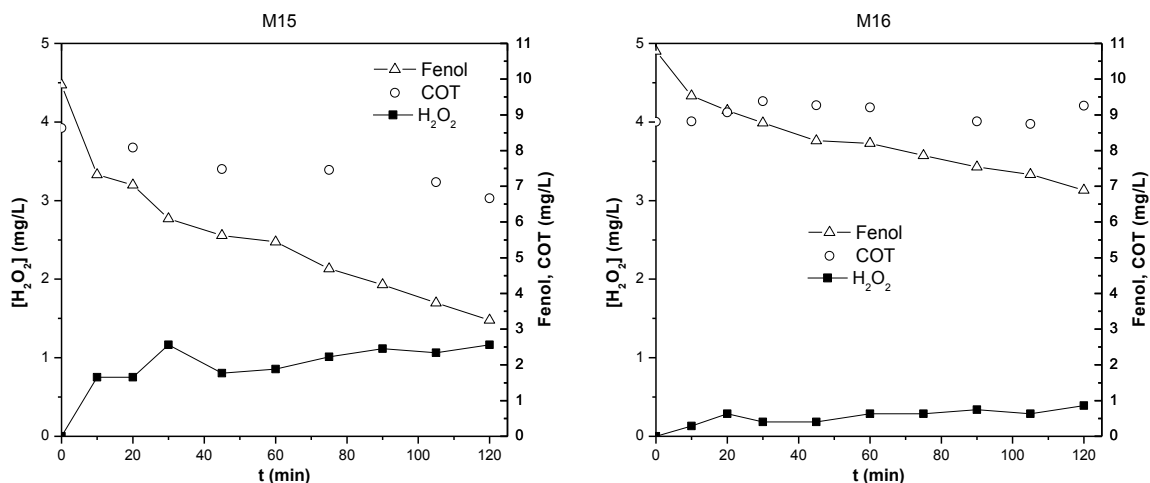


Figura 5.10 – Variação dos parâmetros de análise nos ensaios M15 e M16.

Já por comparação entre os ensaios M7/M15 e M8/M16 (figura 5.11 e 5.12), nos quais a variação de condições residia na voltagem usada, na presença de radiação, verificou-se que para metade da voltagem, menor foi a percentagem de degradação de fenol (67% para M15 e 36% para M16), assim como a concentração de H_2O_2 . Mais uma vez, estes resultados sugerem que maiores voltagens permitem obter melhores resultados, pela maior disponibilidade de electrões (equação (3)), como relatado na literatura, embora relativamente à intensidade de corrente. Esta, no entanto, relaciona-se directamente com a voltagem, através da equação (24). Está demonstrado que o uso de maior corrente favorece fortemente a cinética de degradação, embora se verifique que a partir de um certo valor esse aumento deixa de ser tão significativo, indicando que se atinge um poder oxidativo máximo.^[13]

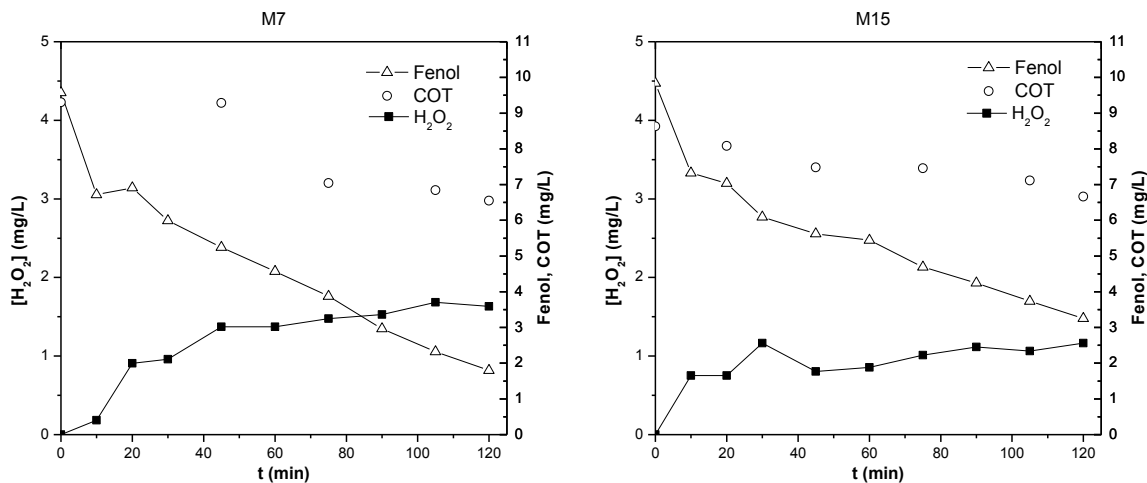


Figura 5.11 – Variação dos parâmetros de análise nos ensaios M7 e M15.

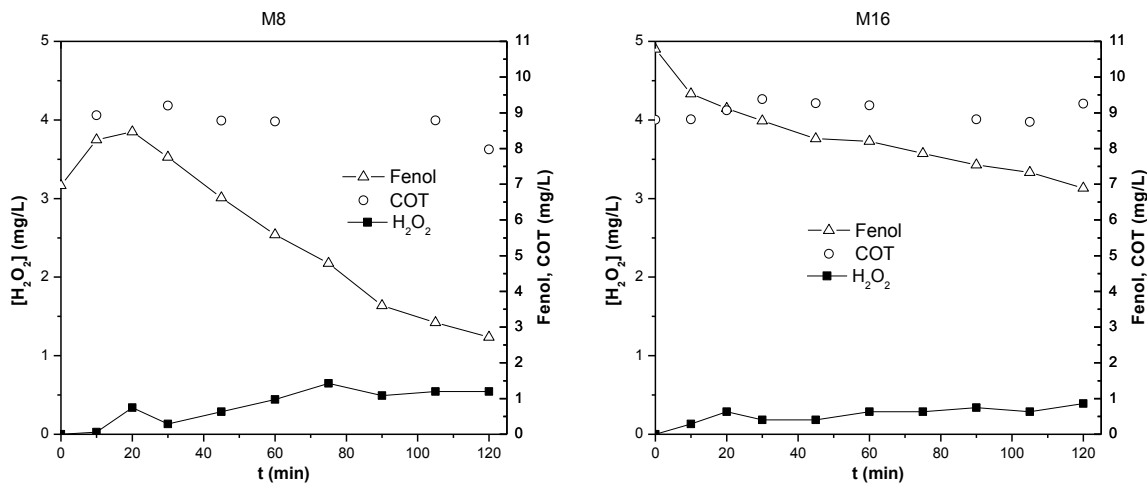


Figura 5.12 – Variação dos parâmetros de análise nos ensaios M8 e M16.

Relativamente à intensidade de corrente gerada, é possível observar na figura 5.13 que a mesma está, como referido, muito dependente da voltagem aplicada (equação (24)). Assim, nas experiências com 60 V a intensidade atinge valores entre 2 e 3,2 A e nos ensaios com 30 V apenas entre 1 e 1,5 A. Por

sua vez, entre cada valor de voltagem usado existe alguma variação, que se deverá à quantidade de ferro adicionada e que contribui mais ou menos para o aumento da condutividade da solução, diminuindo assim a resistência do meio.

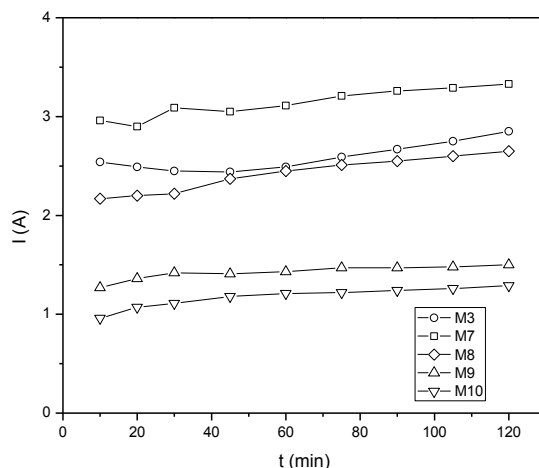


Figura 5.13 – Variação da intensidade de corrente gerada (I) em todos os ensaios da matriz.

Globalmente, parece então ser possível verificar que, na ausência de radiação, o processo de degradação de fenol é possível mas torna-se significativamente mais lento. Por outro lado, valores mais altos de voltagem e de ferro parecem permitir degradações mais extensas, ainda que este último parâmetro não mostre ter uma influência tão grande, para a gama de valores usados.

5.3. MATRIZ DE DESENHO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Como foi referido no subcapítulo anterior, à medida que se realizavam os ensaios da matriz factorial, percebeu-se que uma caracterização mais precisa e aprofundada do sistema era necessária e que esse era, no fundo, o primeiro passo para um estudo sólido deste sistema. Com este objectivo em mente, uma nova matriz e ainda uma sequência de mais seis ensaios foram delineadas.

Assim, primeiro elaborou-se uma matriz de nove ensaios através do programa Minitab, usando o método de desenho de superfície de resposta (tabela 5.3). Nestes ensaios, a pH ácido de 3, sem adição de ferro ou uso de radiação, ou seja, com os colectores cobertos, fez-se variar a voltagem usada e a salinidade da solução, na forma do ião sulfato (SO_4^{2-}), sendo o factor de resposta usado a concentração máxima de H_2O_2 registada ao fim de 5 h de produção. Esta matriz tinha o objectivo de determinar as condições óptimas destes dois parâmetros para a obtenção da maior concentração de peróxido possível.

Tabela 5.3 – Matriz de desenho de superfície de resposta gerada pelo programa MiniTab.

Ensaio	Voltagem (V)	Salinidade (mM SO ₄ ²⁻)
1	42,5	0,0
2	24,8	5,9
3	42,5	11,7
4	30,0	1,7
5	30,0	10,0
6	42,5	5,9
7	54,9	10,0
8	60,1	5,9
9	54,9	1,7

Com estes ensaios concluídos, realizar-se-iam depois três brancos onde se avaliaria a produção de H₂O₂ nas condições óptimas determinadas anteriormente e sem adição de ferro (as condições óptimas podiam não corresponder a nenhum dos ensaios da matriz), com adição de ferro (EF) e com adição de ferro e uso de radiação (EFFS). Seguir-se-ia um ensaio de degradação de 20 ppm de fenol em condições EF (adição de ferro) e um outro em condições EFFS (adição de ferro e uso de radiação solar), nos quais se procuraria verificar se a degradação do fenol ocorria completamente e se depois disso acontecer, se a curva de concentração de H₂O₂ tem o mesmo comportamento que os ensaios em branco. Por fim, um ensaio de degradação em condições de foto-Fenton (adição de ferro e de H₂O₂ e uso de radiação solar, com desconexão da célula electroquímica) permitiria quantificar o peróxido gasto para degradar a quantidade de fenol usada e assim comparar com os ensaios electroquímicos anteriores.

Mais uma vez, no entanto, os trabalhos não decorreram como planeado, desta feita por repetidos problemas com equipamento, nomeadamente com a célula electroquímica. Assim, apenas foi possível realizar cinco dos nove ensaios da matriz, depois dos quais a célula deixou de funcionar correctamente e a electrogeração de peróxido de hidrogénio deixou de ocorrer. Por esse motivo, não foi possível realizar a análise estatística para determinar as características óptimas de voltagem e salinidade a aplicar ao sistema.

Do mesmo modo que no subcapítulo anterior, de seguida apresenta-se uma análise comparativa apenas dos ensaios realizados, procurando retirar as conclusões possíveis dos resultados obtidos.

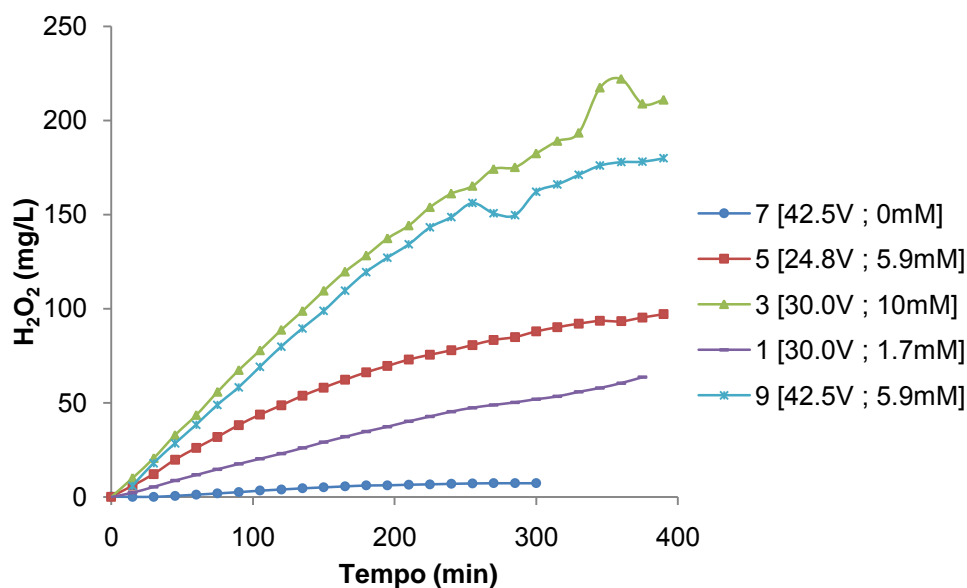


Figura 5.14 – Evolução da concentração de H_2O_2 nos ensaios da matriz de superfície de resposta.

A figura 5.14 permite comparar a produção de peróxido registada nos cinco ensaios realizados desta matriz. Obviamente, ensaios nos quais se fez variar os dois parâmetros simultaneamente não são passíveis de ser comparados com rigor já que podem existir sinergias entre eles que afectarão de modo diferente o resultado obtido.

A influência da voltagem, já discutida na secção anterior, é visível mais uma vez, comparando os ensaios 5 e 9. Assim, observa-se um aumento de 85% na quantidade de peróxido produzido com 42,5 V (cerca de 70% superior à voltagem do outro ensaio – 24,8 V), a 5,9 mM SO_4^{2-} , passando de 97 mg/L para 180 mg/L, ao fim de 6h30.

Por seu lado, a influência da salinidade (na forma do ião SO_4^{2-}) da solução na electrogeração de H_2O_2 pode ser avaliada comparando os ensaios 1-3 e 7-9. No primeiro par, a 30 V, registou-se uma concentração de peróxido de quase 210 mg/L ao fim de 6h15 para $[SO_4^{2-}] = 10\text{mg/L}$, mais de três vezes superior à registada para o ensaio de $[SO_4^{2-}] = 1,7\text{mg/L}$. Já no segundo par, a 42,5 V, registou-se uma concentração de peróxido de cerca de 162 mg/L com $[SO_4^{2-}] = 5,9\text{mg/L}$, ao passo que no ensaio sem adição de sulfato ($[SO_4^{2-}] = 0\text{mg/L}$) a concentração não ultrapassou os 7,5 mg/L. Estes resultados demonstram a grande influência que este parâmetro tem neste processo, principalmente através do aumento da condutividade do meio e conseqüente redução da sua resistência eléctrica (24), o que leva a um aumento da corrente disponibilizada ao meio (figura 5.15), favorecendo a reacção de formação de peróxido no cátodo.

Em termos práticos, todavia, não faz sentido realizar a adição de grandes quantidades de sais às águas para melhorar o desempenho deste sistema, uma vez que isso acarreta uma maior dificuldade na sua remoção nos tratamentos posteriores, realizados de modo a cumprir os limites de descarga vigentes. Deste modo, a melhor aplicação desta tecnologia de tratamento afigura-se ser no tratamento de águas residuais com elevada salinidade de origem, como no caso de variadas actividades industriais.

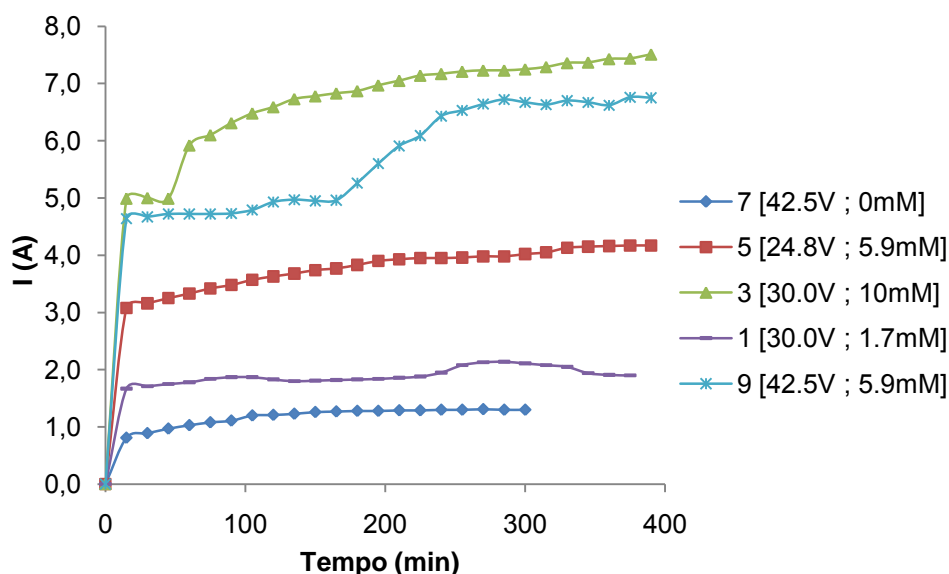


Figura 5.15 – Evolução da intensidade de corrente (I) nos ensaios da matriz de superfície de resposta.

5.4. MODELAÇÃO

Apesar de se ter tornado impossível aplicar a modelação matemática à optimização das características do sistema através do desenho experimental, devido à escassez de resultados válidos, procurou-se encontrar outras vias que permitissem aplicar o mesmo conceito a outras vertentes desta tecnologia.

Deste modo, trabalharam-se modelos que se ajustassem ao aumento da concentração de H_2O_2 em solução, isto é, que traduzissem a produção de H_2O_2 ao longo dos ensaios, e ainda que traduzissem a degradação do composto fenol com este sistema. Como será discutido mais à frente, estes modelos carecem de fiabilidade dado que partem de pressupostos muito simplificadores, mas têm como objectivo apenas demonstrar uma via de modelação possível.

5.4.1. PRODUÇÃO DE H_2O_2

Para estimar a produção de peróxido por electrogeração usaram-se os dois ensaios “brancos”, isto é, sem uso de qualquer contaminante, mencionados na secção 5.1: o ensaio com 30 V (figura 5.5) e o ensaio a 60 V com um caudal de ar de 35 L/min (figura 5.6), já que foi o caudal de ar de trabalho em todos os restantes ensaios pois era o que apresentava uma produção mais elevada.

Para estes, identificou-se o intervalo de tempo em que a concentração de H_2O_2 evoluía linearmente, aplicando-se depois um ajuste linear de modo a obter uma velocidade de produção k , em $mg/L \times min$, a qual corresponde ao valor da inclinação da recta encontrada (figuras 5.16 e 5.17).

Neste ponto surgem, no entanto, as primeiras fontes de erro. A primeira tem que ver com o facto de que nestes ensaios se ter registado um período de baixa produção do sistema de 30 min, durante o qual a concentração de peróxido aumentou muito pouco. No entanto, para efeitos de simplificação, assume-se que a produção traduzida pela constante k é aplicável desde $t = 0$. A segunda fonte de erro relaciona-se com o facto de esta constante não englobar o H_2O_2 que se vai degradando através de reacções paralelas dentro do sistema (reacções 5 e 6), não traduzindo portanto o H_2O_2 produzido na sua totalidade.

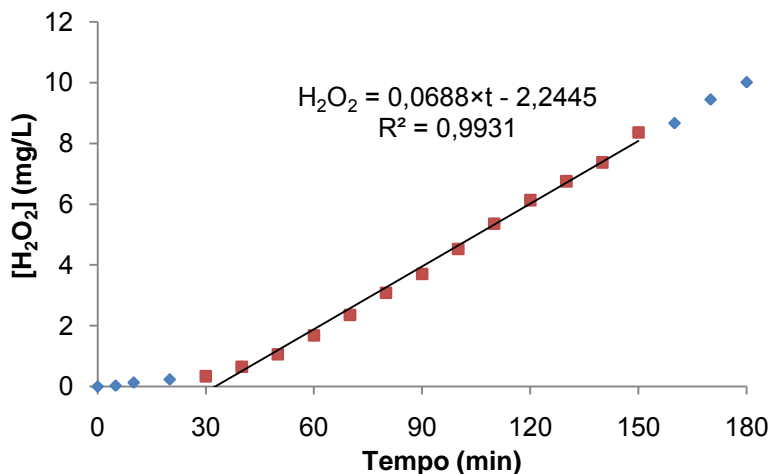


Figura 5.16 – Ajuste aos valores de concentração de H₂O₂ com evolução linear (30 V).

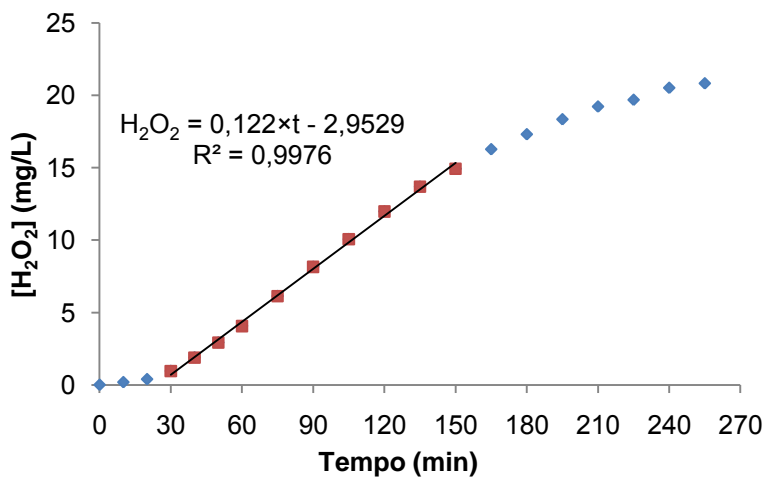


Figura 5.17 – Ajuste aos valores de concentração de H₂O₂ com evolução linear (60 V).

Os valores de k para a produção de peróxido por electrogeração foram então os seguintes: $k_{30V} = 0,069 \text{ mgH}_2\text{O}_2/\text{L} \times \text{min}$ e $k_{60V} = 0,122 \text{ mgH}_2\text{O}_2/\text{L} \times \text{min}$.

5.4.2. DEGRADAÇÃO DE FENOL

O último passo consistiu na modelação da degradação de fenol, usando para isso os dados referentes aos ensaios da matriz factorial (secção 5.2).

O modelo usado foi o de pseudo-primeira ordem (PPO):

$$r = -\frac{dC}{dt} = -k \cdot C \quad (26)$$

onde r representa a velocidade da reacção, em $\text{mg/L} \times \text{min}$. Integrando, resulta que

$$C = C_0 e^{-k \cdot t} \quad (27)$$

para o qual a velocidade inicial de degradação é dada por

$$r_0 = k \cdot C_0 \quad (28)$$

Nos ajustes seguintes, mais uma fonte de erro surge, a qual está relacionada com o facto de estes ensaios não terem sido realizados com o mesmos parâmetros que nos brancos (presença/ausência de radiação ou ferro, por exemplo), o que resulta numa produção acima ou abaixo do valor encontrado anteriormente, dependendo dos mesmos.

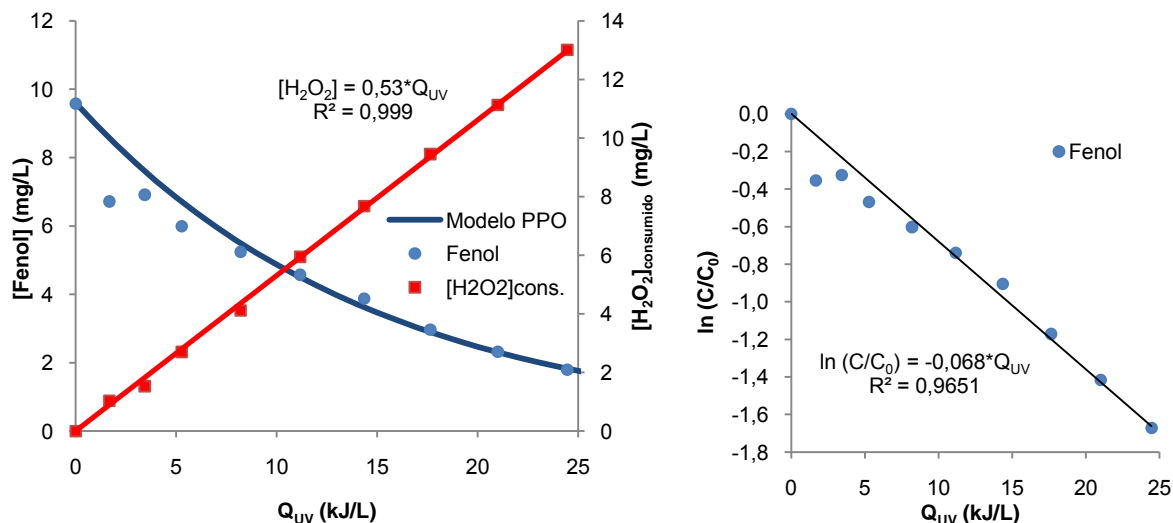


Figura 5.18 – Ajustes aos valores de concentração de H₂O₂ consumida e de fenol, em função da energia (M7).

Nas figuras de 5.18 a 5.21, são apresentados os ajustes realizados para os diversos ensaios: à concentração de peróxido consumida em função da energia recebida, ao logaritmo da fracção de fenol em solução, de modo a retirar o valor de k e são apresentados ainda os valores de concentração de fenol calculados a partir do modelo de pseudo-primeira ordem acima referido. Já na tabela 5.4 expõe os diversos valores de percentagem de remoção de fenol e mineralização, peróxido consumido e parâmetros de ajuste para os diversos ensaios.

Para o ensaio M7, atingiu-se uma degradação de 81,2% do fenol, mas de menos de 2% de mineralização, o que significa que este apenas foi transformado noutros compostos (subprodutos) e não oxidado completamente a CO₂ e água. O consumo de peróxido atingiu os 13 mg/L para uma dose de 24,5 kJ/L, o que corresponderia a 1h37 de ensaio supondo uma irradiação constante com potência de 30 W (t_{30W}). Foi possível ainda observar uma relação linear entre o consumo de H₂O₂ e a energia recebida, facto transversal aos restantes ensaios, com uma pendente de 0,53 mg/kJ.

Para o ensaio M8, a degradação de fenol chegou aos 61% com 3% de mineralização, ao passo que o peróxido consumido foi de 14 mg/L, para uma dose de radiação de 24,3 kJ/L, o que corresponde a $t_{30W} = 1h36$. A pendente da relação entre o consumo de H₂O₂ e a energia foi superior, atingindo um valor de 0,59 mg/kJ.

No ensaio M15, a degradação de fenol chegou aos 66% com apenas 1% de mineralização, ao passo que o peróxido consumido foi de 7 mg/L, para uma dose de radiação de 24,6 kJ/L, o que corresponde a $t_{30W} = 1h38$. A pendente da relação entre o consumo de H₂O₂ e a energia foi aqui inferior, atingindo um valor de 0,29 mg/kJ.

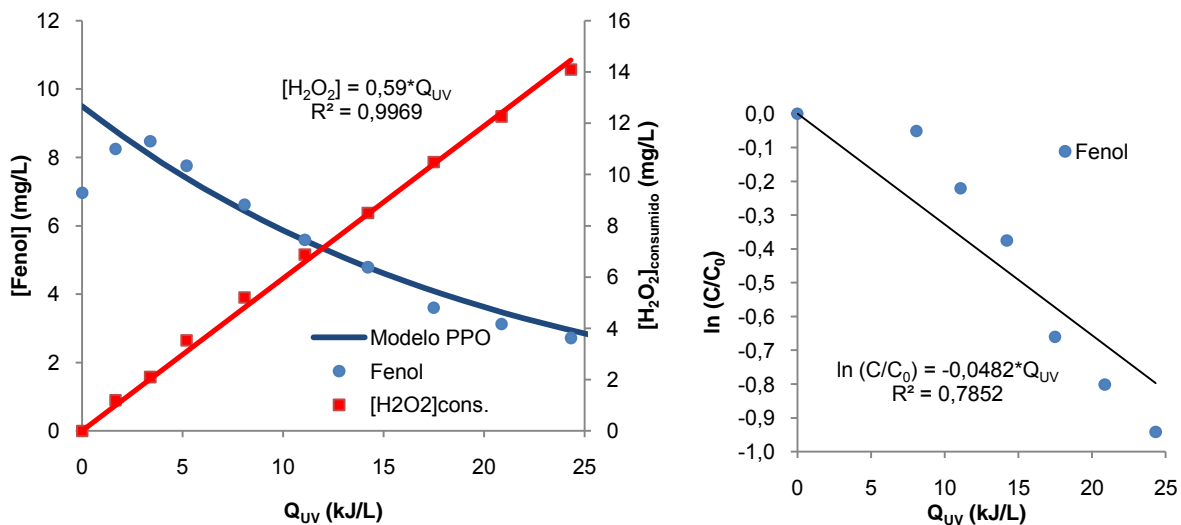


Figura 5.19 – Ajustes aos valores de concentração de H₂O₂ consumida e de fenol, em função da energia (M8).

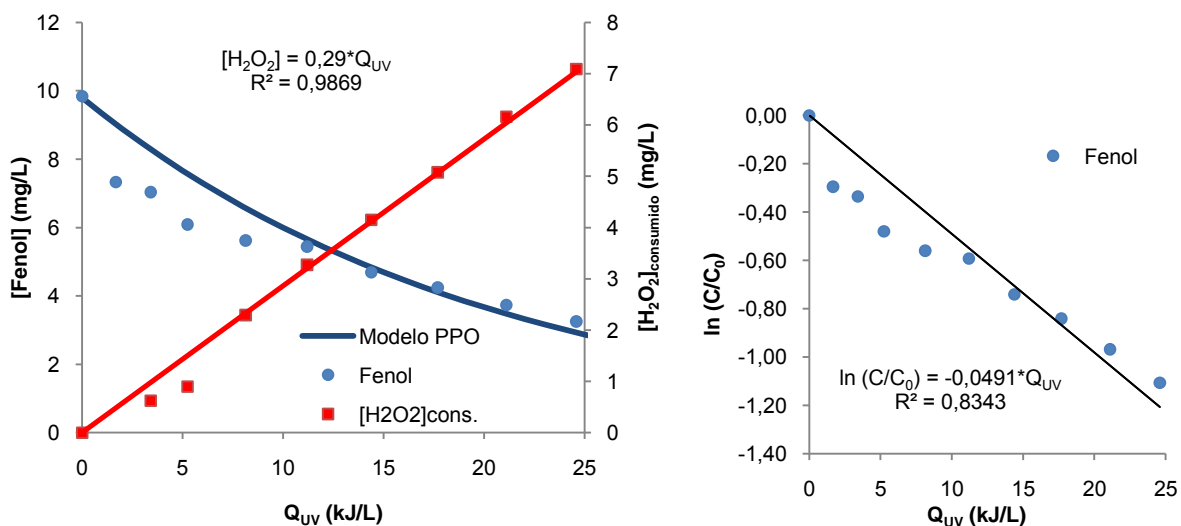
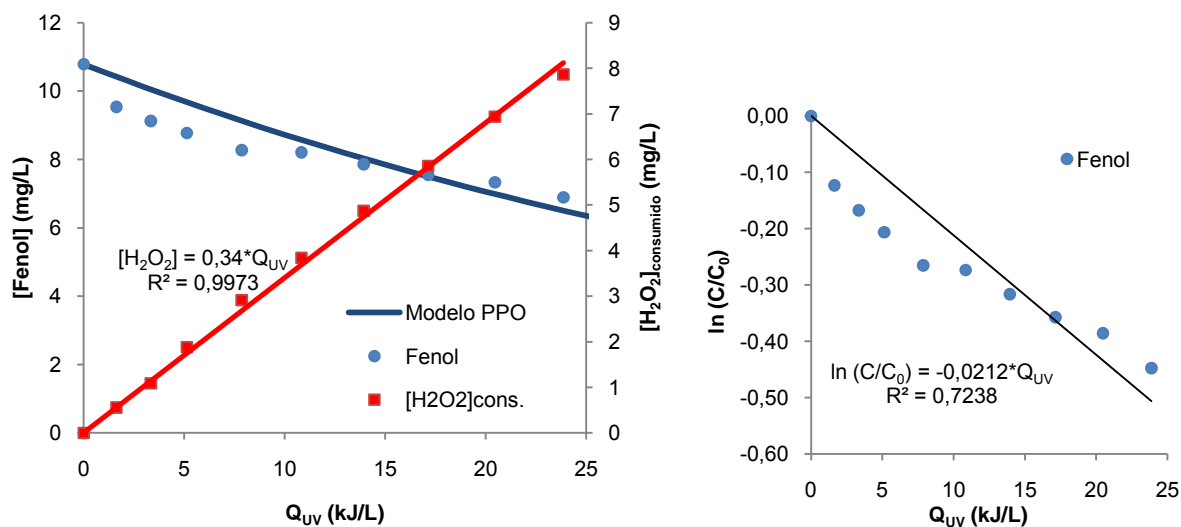


Figura 5.20 – Ajustes aos valores de concentração de H₂O₂ consumida e de fenol, em função da energia (M15).


 Figura 5.21 – Ajustes aos valores de concentração de H₂O₂ consumida e de fenol, em função da energia (M16).

Por fim, no ensaio M16, a degradação de fenol atingiu apenas os 36% e com apenas 0,3% de mineralização, ao passo que o peróxido consumido foi de quase 8 mg/L, para uma dose de radiação de 23,9 kJ/L, o que corresponde a $t_{30W} = 1h35$. A pendente da relação entre o consumo de H₂O₂ e a energia foi aqui também mais baixa, chegando aos 0,34 L/kJ.

Tabela 5.4 – Valores da percentagem de remoção e mineralização, peróxido consumido e parâmetros de ajuste.

Ensaio	% Remoção _{Fenol}	% Mineralização	H ₂ O ₂ consumido (mgL ⁻¹)	k (LkJ ⁻¹)	r_0 (mgkJ ⁻¹)
M3	8,8	0,0	13,5	-	-
M7	81,2	1,9	13,0	0,068	0,650
M8	61,0	3,0	14,1	0,048	0,336
M15	66,9	1,1	7,1	0,049	0,483
M16	36,1	0,3	7,9	0,021	0,229

6

CONCLUSÕES

6.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho foi desenvolvido com o objectivo de estudar o processo de electro-foto-Fenton solar, analisando as suas componentes, factores de influência e desempenho na degradação de um composto orgânico modelo, o fenol.

No final, estes objectivos foram atingidos, ainda que não em toda a sua extensão já que problemas técnicos e uma certa irregularidade aparente do sistema, levaram a alterações dos planos de trabalho. Talvez devido ao facto de ser um sistema de escala piloto e não laboratorial e por isso menos controlável, estes acontecimentos provocaram uma escassez de resultados na medida do pretendido. Deste modo, as matrizes de desenho experimental não foram concluídas, o que permitiria uma análise sólida da influência de mais do que um parâmetro no desempenho do sistema, assim como proceder à sua optimização.

Ainda assim, foi possível, com os resultados existentes, fazer uma análise exaustiva dos três componentes deste trabalho acima apresentados. De notar que, pelos motivos expostos, as conclusões resultantes do processo experimental aqui apresentadas, poderão ter uma fiabilidade aquém do desejado, pelo que se procurou sempre sustentá-las com base na literatura existente.

6.2. PRINCIPAIS CONCLUSÕES

Com este trabalho verificou-se experimentalmente que o processo de electro-foto-Fenton solar é, efectivamente, uma alternativa viável para o tratamento de águas contaminadas.

Na primeira parte do trabalho, confirmou-se a possibilidade de electrogeração de peróxido de hidrogénio, assim como a eficácia do processo na degradação de CE, onde se registou a degradação completa de 100 ppb de uma mistura de 5 compostos num período de 15 a 35 min, mas com uma baixa concentração de H_2O_2 presente em solução (60 V, pH 2,8). Provou-se ainda que o uso de uma voltagem maior (e, consequentemente, menor corrente eléctrica) contribui para uma maior produção de peróxido (60/30 V, pH 2,8). Por fim, determinou-se o caudal óptimo de ar como sendo de 35 L/min (60 V, pH 2,8).

Na segunda parte do trabalho, o estudo de degradação de fenol, verificou-se que: o uso de radiação contribui significativamente para a eficácia de degradação deste processo, obtendo-se 85% de degradação de 10 ppm de fenol no ensaio descoberto contra apenas 10% no ensaio coberto (60 V, $[Fe^{2+}] = 10ppm$); maiores concentrações de ferro beneficiam a produção de H_2O_2 , embora não tão

significativamente como os outros parâmetros, tendo-se obtido 81% com $[\text{Fe}^{2+}] = 10\text{ppm}$ face a 68% com $[\text{Fe}^{2+}] = 2\text{ppm}$ (60 V, com radiação), embora se saiba que existe um valor óptimo para este parâmetro, dependendo do cátodo usado; um aumento da voltagem aplicada, como anteriormente visto, favorece também o processo, tendo-se obtido 81% de degradação com 60 V face a 67% com 30 V ($[\text{Fe}^{2+}] = 10\text{ppm}$, com radiação) e 68% a 60 V contra 36% a 30 V ($[\text{Fe}^{2+}] = 2\text{ppm}$, com radiação).

Na terceira parte do trabalho, optimização do sistema tendo em conta a voltagem usada e a salinidade ($[\text{SO}_4^{2-}]$), verificou-se mais uma vez a influência benéfica de maior voltagem, observando-se uma concentração de H_2O_2 85% maior com 42,5 V do que com 24,8 V (pH 3, $[\text{SO}_4^{2-}] = 5,9\text{ mM}$), num valor absoluto de 180 mg/L ao fim de 6h30. Verificou-se ainda que maiores concentrações de sais em solução promovem fortemente a produção de peróxido. Registaram-se concentrações máximas de 210 mg/L com $[\text{SO}_4^{2-}] = 10\text{ mM}$, três vezes superior à equivalente com $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,7\text{ mM}$ (30 V, pH 3) e de 162 mg/L com $[\text{SO}_4^{2-}] = 5,9\text{ mM}$ face a apenas 7,5 mg/L para $[\text{SO}_4^{2-}] = 0\text{ mM}$ (42,5 V, pH 3). Isto permite inferir que esta tecnologia teria como aplicação mais apropriada o tratamento de águas residuais com elevada salinidade de origem, como diversas águas industriais, de modo a evitar a necessidade de adição de sais e um tratamento mais difícil a jusante.

Na última parte do trabalho, a modelação da degradação de fenol, determinaram-se as constantes de produção de peróxido $k_{30V} = 0,069\text{ mgH}_2\text{O}_2/\text{L}\times\text{min}$ e $k_{60V} = 0,122\text{ mgH}_2\text{O}_2/\text{L}\times\text{min}$ a partir dos ensaios em branco. Ajustando um modelo de pseudo-primeira ordem, não só se determinaram as velocidades iniciais de degradação de fenol para os vários ensaios – entre 0,23 e 0,65 mg/kJ) como também se determinaram e compararam com sucesso os pontos dos modelos com os experimentais. Para além disso, verificou-se a existência de uma relação linear entre a concentração de H_2O_2 consumida e a energia recebida.

6.3. TRABALHOS A DESENVOLVER NO FUTURO

Dada a inexistência de estudos sobre este sistema à escala piloto, onde as variações, contaminações e influências são mais difíceis de controlar ou avaliar, existe ainda muito trabalho a desenvolver neste campo.

Considerando as situações ocorridas durante o período de execução deste trabalho, seria natural, num trabalho futuro, procurar completar os ensaios aqui efectuados, nomeadamente as duas matrizes de desenho experimental, que permitiriam por um lado, obter um estudo sólido do desempenho deste sistema na degradação do fenol mas também efectuar uma caracterização mais profunda das condições óptimas de produção de peróxido, considerando os vários factores influentes.

Seria também importante efectuar os seis ensaios finais que não foram realizados por avaria da célula electroquímica e que permitiriam uma comparação mais sustentada entre os sistemas EFFF e EF em termos de peróxido produzido/consumido.

Naturalmente, dado o tema principal deste trabalho e o projecto científico no qual se inseriu, um estudo da degradação de contaminantes emergentes seria o próximo passo, verificando se as conclusões retiradas dos ensaios com fenol se mantêm ou alteram quando aplicadas a outros compostos.

Por fim, num contexto mais alargado, de aplicação industrial, seria importante determinar as características óptimas deste sistema e a sua competitividade com outros sistemas de tratamento de água. Dada a quantidade significativa de factores que afectam o desempenho deste sistema seria necessário um estudo mais abrangente, porventura com uma aproximação diferente, considerando aspectos económicos (gastos em reagentes, electricidade, etc.) e ambientais (impacto da produção dos

reagentes/electricidade, impacto da presença dos compostos nas águas de saída, etc.), que permita avaliar parâmetros mais globais, como é o caso do EEI (*Environmental-Economic Index*).^[12,16]

BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://www.eea.europa.eu/> European Environment Agency. Acedido a 20/04/2010.
- [2] Durham, B., Angelakis, A. N., Wintgens, T., Thoeve, C., Sala, L., 2005. Water recycling and reuse, a water scarcity best practice solution.
- [3] Radjenovic, J., Petrovic, M., Barcelo, D., Petrovic, M., 2007. Advanced mass spectrometric methods applied to the study of fate and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26, 11, 1132-1144
- [4] Martínez-Huitle, C. A., Brillas, E., 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental* 87, 105-145.
- [5] <http://www.psa.es>, Plataforma Solar de Almería. Acedido a 10/03/2010.
- [6] <http://www.sollab.eu>, SOLLAB Alliance of European Laboratories. Acedido a 25/06/2010.
- [7] Knapp, J. S., Bromley-Challenor, K. C. A., 2003. Recalcitrant organic compounds. *Water and Wastewater Management* 34, 559-595.
- [8] Pidwirny, M., Vranes, K., 2010. Solar radiation. *Encyclopedia of Earth*.
- [9] Vilar, V. J. P., Boaventura, R. A. R., 2008. Detoxificação solar de águas e efluentes contaminados com poluentes recalcitrantes. *Indústria e Ambiente* 49, 24-28.
- [10] Gálvez, J. B., 2005. El reactor fotocatalítico: estado del arte. Proyecto “Solar Safe Water”, Argentina.
- [11] Peralta-Hernandez, J. M., Martínez-Huitle, C. A., Guzmán-Mar, J. L., Hernández-Ramírez, A., 2009. Recent advances in the application of electro-fenton and photoelectro-fenton process for removal of synthetic dyes in wastewater treatment. *Environmental Engineering and Management Journal* 19:5, 257-265.
- [12] Brillas, E., Sirés, I., Oturan, M. A., 2009. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton’s reaction chemistry. *Chemical Reviews* 109, 6570-6631.
- [13] Mosteo, R.A., 2006. Caracterización y depuración de efluentes vinícolas mediante procesos biológicos y técnicas de oxidación avanzada. Universidad de Zaragoza.
- [14] <http://www.electrocell.com/> ElectroCell. Acedido a 06/07/2010.
- [15] Agladze, G. R., Tsursumia, G. S., Jung, B.-I., Kim J.-S., Gorelishvili, G., 2007. Comparative study of hydrogen peroxide electro-generation on gás-diffusion electrodes in undivided and membrane cells. *Journal of Applied Electrochemistry* 37, 375-383.
- [16] Muñoz, I., Malato, S., Rodríguez, A., Domènech, X., 2008. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 11, 270.
- [17] Galvez, J.B., Rodrigues, S.M., 2003. Solar detoxification, UNESCO publishing, France.
- [18] Malato, S., Blanco, J., Alarcon, D.C., Maldonado, M.I., Fernandez-Ibanez, P., Gernjak, W., 2007. Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catalysis Today* 122, 137-149.

[19] Guillard, C., Disdier, J., Monnet, C., Dussaud, J., Malato, S., Blanco, J., Maldonado, M.I., Herrmann, J.-M., 2003. Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: Chlorophenol, pesticide and dye removal applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 46, 319-332.