



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA**

VANESSA PULITA CAYRES

**PROCESSO DE DEGRADAÇÃO E ADSORÇÃO DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS AROMÁTICOS EM ÁGUA
RESIDUAL E FLUENTES DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO**

**Londrina
2006**

VANESSA PULITA CAYRES

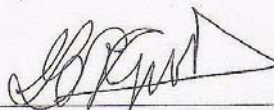
**PROCESSO DE DEGRADAÇÃO E ADSORÇÃO DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS AROMÁTICOS EM ÁGUA RESIDUAL E EFLUENTE DA
INDÚSTRIA DO PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

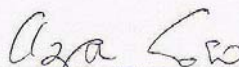
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Carmen Luisa Barbosa Guedes

Londrina - PR
2006

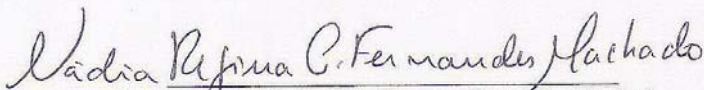
COMISSÃO EXAMINADORA



Profª. Dra. Carmen Luisa Barbosa Guedes
(UEL)



Profª. Dra. Ilza Lobo
(UEL)



Profª. Dra. Nádia Regina Camargo Fernandes Machado
(UEM)

Londrina, 06 de outubro de 2006.

Aos meus pais, pelas angústias por minha
causa, por todo amor dedicado, pela luta diária
para que eu chegasse até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, minha fonte de perseverança e força nos momentos difíceis, sabedoria, discernimento e amor. Sem Ele, eu jamais caminharia sozinha.

Não posso esquecer dos meus queridos pais, sempre presentes, que souberam me dar forças e palavras de carinho, ora repreendendo, ora consolando... Serei *eternamente* grata a vocês.

Marcos, obrigada pela paciência que teve comigo durante mais essa etapa da minha vida. Foi com você que aprendi: “só peça a alguém fazer algo que você mesmo já tenha feito e saiba como fazer”.

Sou agradecida à Professora Carmen Guedes pela orientação e confiança em minha capacidade durante o desenvolvimento do trabalho.

Obrigada, Carlinhos, por me ajudar com os experimentos. Entre uma aula e outra...

Agradeço à REGAP/PETROBRAS pelo envio das amostras utilizadas neste projeto. Igualmente, agradeço ao Grupo CENPES-RJ, principalmente à Priscilla L. Florido pela supervisão na execução deste projeto.

Carinhosamente, obrigada Professora Ilza Lobo e Angelita, pelo grande auxílio na quantificação das amostras e interpretação dos dados.

Agradeço, também, ao Jurandir Pinto pelas análises cromatográficas. Da mesma forma, obrigada Professora Keiko Takashima e Lízia, pelo uso do UV-vis.

Muito carinhosamente, obrigada família LAFLURPE, principalmente à Dani, Lu, Alex e Renato, por estarem juntos em todas as dificuldades e alegrias.

Agradeço à Universidade Petrobras pelo apoio financeiro.

“Se existe uma forma de fazer melhor, descubra-a.”
Thomas Edison

CAYRES, V. P. **Processo de degradação e adsorção de compostos orgânicos aromáticos em água residual e efluente da indústria do petróleo.** 2006. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) - Universidade Estadual de Londrina.

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a degradação de compostos aromáticos em água residual e efluente de refinaria de petróleo, sob tratamento fotoquímico, utilizando luz solar e lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão com intensidade média de 200 W/m^2 , e processo oxidativo, com peróxido de hidrogênio (60 % em peso). No caso específico do tratamento de efluente, foi testada a lâmpada a vapor de mercúrio sem o invólucro protetor externo. A adsorção de compostos aromáticos em carvão ativado granular (CROSSCARBO GAC-LB 12 x 40) foi avaliada em uma escala laboratorial e monitorada em unidade piloto de tratamento de efluente na Refinaria Gabriel Passos (REGAP-PETROBRAS) localizada em Betim, MG. Foram tratados com luz e agente oxidante três tipos de efluente: entrada e saída do filtro de carvão, e a corrente (vapor d'água condensado) de recuperação ou limpeza do filtro de carvão. A degradação de aromáticos na água residual e no efluente foi monitorada através de espectroscopia de fluorescência *synchronous*, que indicou a presença de compostos do tipo mono e poliaromáticos ou derivados polares. As irradiações ou ação térmica do Sol ($\sim 25^\circ\text{C}$) e da lâmpada ($\sim 32^\circ\text{C}$), não promoveram a degradação de compostos aromáticos do meio aquoso. A ação sinérgica da luz natural ou artificial com o agente oxidante, peróxido de hidrogênio, diminuiu ou eliminou a fluorescência na água residual com cinética de pseudoprimeira ordem. No caso da luz solar, a constante de velocidade observada (k_{obs}) a 295 nm (monoaromáticos) foi $8,17 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e a 350 nm (polares e/ou poliaromáticos) foi $16,11 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. No caso da lâmpada, a k_{obs} a 295 nm foi $7,25 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e a 350 nm foi $2,30 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. A luz solar degradou mais rapidamente os compostos aromáticos na água residual do que a irradiação com lâmpada, e a reação de degradação sob luz solar foi mais rápida para compostos poliaromáticos ou derivados polares (350 nm). Durante o tratamento dos três tipos de efluentes, a ação térmica da lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo ($\sim 30^\circ\text{C}$) não alterou a fluorescência. A radiação proveniente desta lâmpada, durante 60 minutos, diminuiu a fluorescência do efluente da entrada do filtro de carvão, ficando próxima de 58 %. Porém, a ação sinérgica da luz artificial e do agente oxidante, peróxido de hidrogênio (2 mL H_2O_2 : 1 L de efluente), foi capaz de reduzir a área integrada do espectro de fluorescência à 49 % em apenas cinco minutos, promovendo degradação total de aromáticos após dez minutos do tratamento. A ação conjunta do peróxido de hidrogênio e irradiação sob lâmpada, também eliminou a fluorescência de traços de aromáticos ainda presentes no efluente após filtração no carvão. Na corrente de recuperação do filtro de carvão, a ação térmica da lâmpada em sinergia ao agente oxidante diminuiu 55 % da fluorescência de monoaromáticos (290 nm). Porém, a ação sinérgica do peróxido de hidrogênio e da radiação proveniente da lâmpada promoveu degradação completa de aromáticos em apenas dez minutos do tratamento. A adsorção do composto utilizado como modelo de monoaromáticos, o tolueno, no carvão ativado granular foi independente da concentração inicial deste composto em solução aquosa. O processo de adsorção de naftaleno no carvão, a partir de solução aquosa, se deu em função do tempo de contato com o adsorvente, apresentando cinética de pseudoprimeira ordem com constante de velocidade observada (k_{obs}) igual a $9,18 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Palavras-chave: peróxido de hidrogênio, lâmpada a vapor de mercúrio, fluorescência.

CAYRES, V. P. **Adsorption and degradation process of aromatic organic compounds in wastewater and petroleum industry effluent.** 2006. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) - Universidade Estadual de Londrina.

ABSTRACT

The aromatic compounds degradation in residual water and effluent of petroleum refinery was evaluated in this work under photochemical treatment, using solar light and mercury steam lamp of high pressure with medium intensity 200 W/m^2 , and oxidative process, with hydrogen peroxide (60 % in weight). In the specific case of the effluent treatment, the mercury steam lamp was tested without the external protecting involucre. The adsorption of aromatic compounds in granular activated carbon (CROSSCARBO GAC-LB 12 x 40) was evaluated in laboratory scale and monitored in pilot unit of effluent treatment in the Gabriel Passos Refinery (REGAP/PETROBRAS) situated in Betim, MG. Three effluent types were treated with light and oxidant agent: entrance and in the exit of the carbon filter, and the current (condensed water steam) of recovery or cleaning of the carbon filter. The degradation of aromatics in residual water and effluent was monitored through synchronous fluorescence spectroscopy, which indicated the presence of compounds of the type mono and polyaromatics or polar products. The irradiations or thermal action of the Sun ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) and of the lamp ($\sim 33 \text{ }^\circ\text{C}$), it did not promote the aromatic compounds degradation of the aqueous mean. The synergic action of the natural or artificial light with the oxidant agent, hydrogen peroxide, decreased or eliminated the fluorescence in the residual water with kinetics of pseudo-first order. In the case of the solar light, the observed speed constant (k_{obs}) to 295 nm (monoaromatics) was $8.17 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ and to 350 nm (polar and polyaromatic) was $16.11 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. In the case of lamp, the k_{obs} to 295 nm, was $7.25 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ and to 350 nm was $2.30 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. The solar light degraded the aromatic compounds in the residual water more quickly than the irradiation with lamp, and the degradation reaction under solar light was faster for polyaromatic compounds or polar products (350 nm). During the treatment of the three types of effluents, the thermal action of the mercury steam lamp without external protecting involucre ($\sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$) did not alter the fluorescence. The radiation from this lamp, for 60 minutes, decreased the fluorescence of the effluent one of entrance of the carbon filter, being close of 58 %. However, the synergic action of the artificial light and of the oxidant agent, hydrogen peroxide (2 mL H_2O_2 :1 L of effluent), was able of reduce the integrated area of the fluorescence spectrum to 49 % in only five minutes, promoting total degradation of aromatics after ten minutes of treatment. The combined action of hydrogen peroxide and the irradiation under lamp also eliminated the fluorescence of aromatic traces still presents in effluent after the filtration in the carbon. In the recovery current of the carbon filter, the thermal action of the lamp in synergy to the oxidant agent reduced 55 % of the monoaromatic fluorescence (290 nm). However, the synergic action of hydrogen peroxide and the lamp radiation promoted complete degradation of aromatic ones in only ten minutes of treatment. The adsorption of monoaromatic model compound, toluene, in the granular activated carbon was independent of the initial concentration of this compound in aqueous solution. The naphthalene adsorption process in the carbon, from the aqueous solution, was in function of the time of contact with adsorbent, presenting kinetics of pseudo-first order with $k_{\text{obs}} = 9.18 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Key words: hydrogen peroxide, mercury vapor lamp, fluorescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação de possíveis grupos funcionais orgânicos na superfície do carvão (adaptado de RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).....	20
Figura 2 - Diagrama esquemático descrevendo as relações entre os três componentes do sistema de adsorção (adaptado de FURUYA et al., 1997).....	21
Figura 3 - Faixa de emissão dos principais tipos de lâmpadas (λ em nm) (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2003).....	23
Figura 4 - Classificação das fontes luminosas (adaptado de CAVICCHIOLI e GUTZ, 2003).	24
Figura 5 - Esquema de geração de oxigênio singlete por fotossensibilização (JIMÉNEZHERNÁNDEZ et al., 2005).	25
Figura 6 - Sistema de reações para o processo H ₂ O ₂ /UV (adaptado de LEGRINI et al., 1993).....	29
Figura 7 - Preparação da água residual e separação da fase aquosa.....	31
Figura 8 . Espectro da luz solar incidente na superfície terrestre (adaptado de GRIMM, 2005).....	32
Figura 9 - Exposição e irradiação das amostras de água residual sob luz solar..	33
Figura 10 - Espectro de emissão da lâmpada a vapor de mercúrio (EMPALUX, 2005).....	34
Figura 11 - Exposição das amostras à lâmpada a vapor de mercúrio.	35
Figura 12 - Sistema típico de aparato para teste de desempenho de GAC (American Society for Testing and Materials D3922-89).....	36
Figura 13 - Espectros de emissão da lâmpada a vapor de mercúrio (SANTANA, 2006).....	37
Figura 14 - Exposição das amostras à lâmpada a vapor de mercúrio sem vidro protetor.....	37
Figura 15 - Mini-sistema de condensação para concentração de HPA em extrato orgânico.....	39

Figura 16 - Espectros de absorção da água residual, da tampa de vidro <i>Pyrex</i> ®, do filme de PVC e do invólucro protetor externo da lâmpada a vapor de mercúrio.....	43
Figura 17 - Espectros de fluorescência de aromáticos e derivados em água residual exposta a ação térmica da luz solar durante 60 minutos.	44
Figura 18 - Espectros de fluorescência de aromáticos e derivados em água residual irradiada ao Sol durante 60 minutos.	44
Figura 19 - Espectros de fluorescência de aromáticos e derivados em água residual sob ação térmica da luz solar e H ₂ O ₂ durante 60 minutos.	45
Figura 20 - Espectros de fluorescência de aromáticos e derivados em água residual irradiada sob luz solar durante 60 minutos com adição de H ₂ O ₂	46
Figura 21 - Espectros de fluorescência de aromáticos e derivados em água residual sob ação térmica da lâmpada a vapor de mercúrio durante 60 minutos.	46
Figura 22 - Espectros de fluorescência de aromáticos e derivados em água residual irradiada sob lâmpada a vapor de mercúrio durante 60 minutos.....	47
Figura 23 - Espectros de fluorescência de aromáticos e derivados em água residual sob ação térmica da lâmpada a vapor de mercúrio durante 60 minutos com adição de H ₂ O ₂	48
Figura 24 - Espectros de fluorescência de aromáticos e derivados em água residual irradiada sob lâmpada a vapor de mercúrio durante 60 minutos com adição de H ₂ O ₂	48
Figura 25 - Cinética de fotodegradação dos aromáticos com fluorescência a 295 nm em água residual.	51
Figura 26 - Cinética de fotodegradação dos aromáticos com fluorescência a 350 nm em água residual.	51
Figura 27 - Espectros de fluorescência do efluente de alimentação do filtro de carvão sob efeito térmico da lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor.....	53

Figura 28 - Espectros de fluorescência do efluente de alimentação do filtro de carvão sob irradiação da lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo.....	53
Figura 29 - Cinética de degradação de aromáticos (300 nm) no efluente de alimentação do filtro de carvão irradiado sob lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo.....	54
Figura 30 - Cinética de degradação de aromáticos (350 nm) no efluente de alimentação do filtro de carvão irradiado sob lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo.....	54
Figura 31 - Espectros de fluorescência do efluente de alimentação do filtro de carvão sob efeito térmico da lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo e adição de H ₂ O ₂	55
Figura 32 - Espectros de fluorescência do efluente de alimentação do filtro de carvão sob irradiação com lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo e adição de H ₂ O ₂	56
Figura 33 - Espectros de fluorescência do efluente filtrado em carvão sob efeito térmico da lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo.....	57
Figura 34 - Espectros de fluorescência do efluente filtrado em carvão sob radiação da lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo.	58
Figura 35 - Espectros de fluorescência do efluente filtrado em carvão sob efeito térmico da lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo e adição de H ₂ O ₂	58
Figura 36 - Espectros de fluorescência do efluente filtrado em carvão sob radiação da lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo e adição de H ₂ O ₂	59
Figura 37 - Espectros de fluorescência do efluente na entrada e na saída do filtro de carvão.	60
Figura 38 - Variação na concentração de carbono orgânico total (COT) durante 24 horas de amostragem no condensado.	62
Figura 39 - Espectros de fluorescência da corrente do condensado sob efeito térmico da lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo.....	63

Figura 40 - Espectros de fluorescência do condensado sob radiação da lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro externo.	64
Figura 41 - Espectros de fluorescência do condensado sob efeito térmico da lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro externo e adição de H ₂ O ₂	65
Figura 42 - Espectros de fluorescência do condensado irradiado sob lâmpada a vapor de mercúrio e adição de H ₂ O ₂	65
Figura 43 - Espectros de absorção do tolueno em solução aquosa.	68
Figura 44 - Espectros de absorção do tolueno em solução aquosa após tratamento com carvão.	68
Figura 45 - Espectros de fluorescência do tolueno em solução aquosa, antes e após contato com carvão. Tempo de contato: 30 minutos; agitação mecânica: 200 rpm; massa de adsorvente: 0,1 g.	70
Figura 46 - Espectros de absorvância do naftaleno em solução aquosa após contato com carvão.	71
Figura 47 - Cinética de remoção do naftaleno da solução aquosa em função do tempo de contato com o adsorvente. Concentração inicial: 12,5 mg/L; massa de carvão:0,09 g. .71	71
Figura 48 . Arranjo dos átomos de carbono no cristal de grafite (SNOEYINK e WEBER, 1967).	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Faixa de variação dos despejos provenientes de refinarias de petróleo (afluente ao processo biológico).....	14
Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos de importância para a mobilidade de hidrocarbonetos.	16
Tabela 3 - Estrutura molecular e propriedades físico-químicas dos 16 HPAs controlados pela EPA – USA.....	17
Tabela 5 - Alguns sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.....	27
Tabela 4 - Potenciais de oxidação de alguns agentes oxidantes.....	27
Tabela 6 - Valores de pH e OD encontrados na água residual após uma hora de tratamento.	49
Tabela 7 - Parâmetros físico-químicos do efluente da entrada e da saída do filtro de carvão.	52
Tabela 8 - Parâmetros físico-químicos no efluente da entrada e da saída do filtro de carvão após tratamento fotoquímico com lâmpada a vapor de mercúrio sem o invólucro protetor externo.	59
Tabela 9 - Concentração de BTEX no efluentes de entrada e saída do filtro de carvão.....	60
Tabela 10 - Concentração de HPA encontrada no efluente de entrada e saída do filtro de carvão.	61
Tabela 11 - Parâmetros físico-químicos* obtidos no condensado proveniente da recuperação do carvão.	62
Tabela 12 - Parâmetros físico-químicos da corrente de recuperação do carvão após tratamento com lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo.	66
Tabela 13 - Concentração de BTEX na corrente de recuperação do carvão.....	67
Tabela 14 - Concentração de HPA na corrente de recuperação do carvão.....	67
Tabela 15 – Parâmetros determinados e calculados para adsorção de tolueno em carvão.....	69

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
1.1 EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO	14
1.2 HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS	15
1.2.1 Hidrocarbonetos monoraomáticos.....	15
1.2.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromaticos	16
1.3 CARVÃO ATIVADO	19
1.3.1 Superfície química do carvão ativado	19
1.3.2 Processo de adsorção	21
1.4 RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL	22
1.4.1 Fotossensibilização	24
1.4.2 Fotólise	25
1.4.3 Processos oxidativos avançados	27
1.5 OBJETIVOS.....	30
2 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	31
2.1 OBTENÇÃO DE ÁGUA RESIDUAL.....	31
2.2 TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUAL.....	31
2.2.1 Irradiação sob luz solar.....	31
2.2.1.1 <i>Preparo de amostras e exposição à luz solar</i>	32
2.2.1.2 <i>Análise por espectroscopia de fluorescência e métodos físico-químicos</i>	33
2.2.2 Irradiação sob lâmpada a vapor de mercúrio.....	33
2.2.2.1 <i>Preparo de amostras e exposição à lâmpada a vapor de Hg</i>	34
2.2.2.2 <i>Análise por espectroscopia de fluorescência e análises físico-químicas</i>	35
2.3 TRATAMENTO DE EFLUENTE	35
2.3.1 Preparo e exposição das amostras	36
2.3.2 Análise por espectroscopia de fluorescência e métodos físico-químicos.....	38
2.3.3 Análise por cromatografia em fase gasosa	38
2.3.3.1 <i>Obtenção de extrato orgânico com HPA</i>	38
2.3.3.2 <i>Concentração do extrato orgânico</i>	39
2.3.3.3 <i>Condições cromatográficas</i>	39
2.3.3.4 <i>Curva de calibração</i>	39
2.3.3.5 <i>Obtenção e análise de BTEX</i>	40
2.3.3.6 <i>Condições cromatográficas</i>	40
2.3.3.7 <i>Curva de calibração</i>	40
2.4 TRATAMENTO DO CONDENSADO PROVENIENTE DA RECUPERAÇÃO DO CARVÃO	41
2.4.1 Preparo e exposição das amostras sob lâmpada a vapor de Hg sem invólucro protetor externo	41
2.4.2 Análises por espectroscopia de fluorescência e métodos físico-químicos	41
2.4.3 Análise por cromatografia em fase gasosa	42
2.5 ADSORÇÃO DE TOLUENO E NAFTALENO EM CARVÃO ATIVADO	42
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
3.1 TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUAL	43
3.1.1 Irradiação solar e H ₂ O ₂	43
3.1.2 Irradiação sob lâmpada a vapor de mercúrio.....	46
3.1.3 Medidas de pH e oxigênio dissolvido (OD).....	49

3.1.4 Cinética de degradação	50
3.2 TRATAMENTO DE EFLUENTE	51
3.2.1 Filtro de carvão ativado granular	51
3.2.2 Tratamento fotoquímico e oxidativo	52
3.2.2.1 <i>Efluente antes da filtração em carvão</i>	52
3.2.2.2 <i>Efluente após filtração em carvão</i>	56
3.3 QUANTIFICAÇÃO DE HPA E BTEX NO EFLUENTE	60
3.4 TRATAMENTO DA CORRENTE DE RECUPERAÇÃO DO CARVÃO	61
3.5 QUANTIFICAÇÃO DE HPA E BTEX NA CORRENTE DE RECUPERAÇÃO DO CARVÃO	66
3.6 ADSORÇÃO DE TOLUENO E NAFTALENO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR	67
CONCLUSÕES.....	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

INTRODUÇÃO

Muitos produtos orgânicos são descartados diariamente, provenientes de esgotos domésticos, efluentes industriais, atividades agropecuárias, produtos farmacêuticos, descartes de laboratórios, curtumes, refinarias de petróleo, entre outros.

No decorrer deste século, vários tipos de tratamento de efluentes industriais foram desenvolvidos e aperfeiçoados, com a finalidade de atenuar a poluição causada pelo lançamento de águas residuárias industriais em corpos d'água receptores. Com o desenvolvimento de novas tecnologias, os efluentes provenientes de indústrias vêm sofrendo constantes alterações em suas composições, através da inclusão de grande número de compostos químicos utilizados ou gerados na linha de processamento industrial (COSTA, 1999).

Sendo um dos setores industriais para o qual o enquadramento às normas ambientais se torna mais urgente, a indústria do petróleo tem nos seus sistemas produtivos vários processos nos quais as correntes de efluentes hídricos contêm altas quantidades de compostos tóxicos, que provocam danos claros ao meio ambiente. É necessário buscar formas de diminuir a presença destas substâncias nos efluentes da indústria de petróleo ou desenvolver processos que permitam uma segura destruição destas moléculas nestes efluentes (BARROS Jr., et al., 2004).

Os efluentes da indústria de petróleo contêm, entre outros compostos, hidrocarbonetos monoaromáticos e poliaromáticos dissolvidos. Hidrocarbonetos aromáticos são contaminantes onipresentes originados nos processos de refinamento de petróleo (SABATÉ et al., 2001). A presença desses compostos é bastante grave, uma vez que eles são conhecidos por seus efeitos tóxicos e carcinogênicos. Alguns mecanismos podem ser identificados para a remoção de hidrocarbonetos aromáticos de águas e efluentes, como autoxidação, ozonização, fotoxidação, processos biológicos e adsorção (WALTERS e LUTHY, 1984). Para resolver o problema, duas tecnologias têm se mostrado alternativas bastante promissoras: adsorção/concentração em materiais carbonáceos e destruição catalítica (MURILLO et al., 2004).

A adsorção em carvão ativado granular é um dos métodos mais amplamente utilizados no tratamento de águas e efluentes. O carvão ativado granular é considerado um dos mais efetivos adsorventes, especialmente para efluentes contendo compostos orgânicos refratários que persistem no ambiente e resistem à biodegradação (ZEID et al., 1995).

O tratamento catalítico mais utilizado atualmente envolve a ação de oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores como dióxido de titânio (TiO_2) e irradiação ultravioleta (UV) e são conhecidos como Processos Oxidativos Avançados (POAs), em que há produção de radicais hidroxila ($HO\bullet$), que são altamente oxidantes e reagem rapidamente com compostos orgânicos e inorgânicos em água (BELTRÁN et al., 1997; TEIXEIRA e JARDIM, 2004; POULOPOULOS et al., 2006).

1.1 EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO

Efluente líquido pode ser definido como uma combinação de resíduos líquidos ou diluídos em água, removidos de residências, instituições, estabelecimentos comerciais e industriais, que possam estar presentes junto a águas subterrâneas, superficiais ou pluviais (METCALF e EDDY, 1991).

Na indústria do petróleo a mistura óleo/água (água oleosa) ocorre nos estágios de produção, transporte e refino, bem como durante a utilização de seus derivados. (OLIVEIRA, 1995).

Damato, em 1997, identificou os principais compostos tóxicos presentes em efluentes de refinarias de petróleo para facilitar a caracterização de despejos provenientes deste tipo de indústria (Tabela 1).

TABELA 1 - Faixa de variação dos despejos provenientes de refinarias de petróleo (afluente ao processo biológico).

Compostos (mg/L)	Faixa de variação (mg/L)
Acenafteno	0-0,015
Benzeno	0-2
Cianetos	0,038-3
Cloretos (salinidade)	63-277
Compostos fenólicos	0,9-60
Nitrogênio amoniacal	3,4-50
Naftaleno	0-3,7
Nitrato	0,1-0,15
Nitrito	0,013-0,13
Nitrobenzeno	0,058-0,073
Óleos e graxas	28-296
Sulfetos	0,5-4,5

Compostos (mg/L)	Faixa de variação (mg/L)
Tolueno	0-0,179
Xileno	0-0,125

FONTE: DAMATO, 1997.

Entre os poluentes prioritários que são encontrados mais frequentemente em efluentes de refinarias de petróleo estão: amônia, benzeno, cianeto, fenóis, naftaleno, tolueno e xileno.

Dentre os compostos presentes no petróleo, os orgânicos aromáticos merecem cuidado especial, estando incluídos BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos) e HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos).

1.2 HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

1.2.1 Hidrocarbonetos monoraomáticos

Os hidrocarbonetos monoaromáticos ou BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos) são extremamente tóxicos e potencialmente cancerígenos, podendo assim causar grande dano a flora e fauna se absorvidos em grandes quantidades e, como consequência, podendo atingir ao homem. No petróleo, esta classe tem um teor médio de 40 mg/L, contudo suas concentrações podem chegar a ordem de 1000 mg/L, dependendo do poço produtor. Este fato agrava-se devido à alta solubilidade destes compostos em água (100 mg/L para o etilbenzeno a 700 mg/L para o benzeno), ratificando assim, o elevado potencial de danos ao meio ambiente. (FANG e LIN, 1988).

Os chamados BTEX são geralmente mais tóxicos que os compostos alifáticos com o mesmo número de carbonos e possuem maior mobilidade em água, em função da sua solubilidade em água ser da ordem de 3 a 5 vezes maior. Os hidrocarbonetos aromáticos têm também maior mobilidade em sistemas solo-água, característica que pode ser representada significativamente pelo menor coeficiente de partição entre octanol-água (Tabela 2). Um menor coeficiente de partição implica em uma lenta absorção no solo e, conseqüentemente, um transporte preferencial via água. Além de migrarem mais rapidamente através das águas atingindo mananciais de abastecimento, os compostos aromáticos apresentam uma toxicidade crônica mais significativa do que os hidrocarbonetos alifáticos (TIBURTIUS et al., 2004).

TABELA 2 - Parâmetros físico-químicos de importância para a mobilidade de hidrocarbonetos.

Composto	Solubilidade em água (mg/L)	Log K _{ow}
Benzeno	1760	2,12
Tolueno	532	2,73
Xileno	163 - 185	2,95 – 3,26
Nonano	0,122	4,67
Decano	0,021	6,69
Dodecano	0,005	7,24

K_{ow}: coeficiente de partição octanol-água.

FONTE: TIBURTIUS et al., 2004.

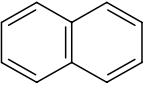
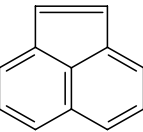
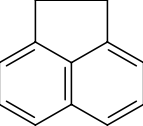
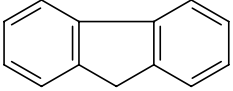
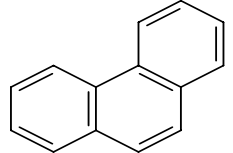
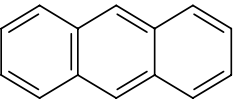
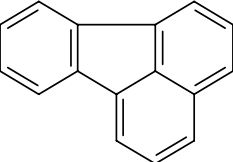
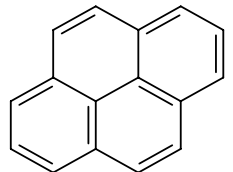
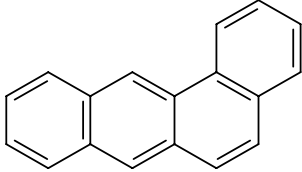
Dentre todos os monoaromáticos, o benzeno apresenta caráter mais tóxico, pois está relacionado diretamente com o seu potencial carcinogênico e mutagênico. Investigações ocupacionais em diferentes indústrias mostram que o benzeno desempenha um indubitável papel de risco aos humanos (TIBURTIUS et al., 2004).

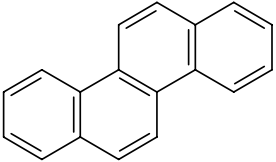
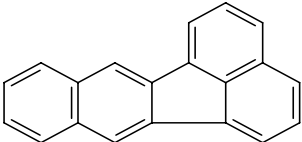
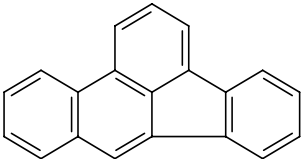
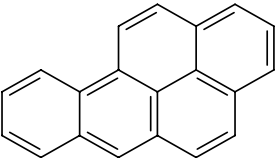
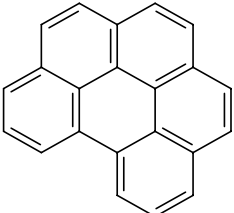
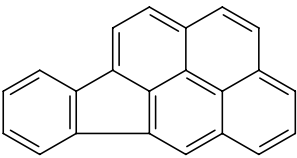
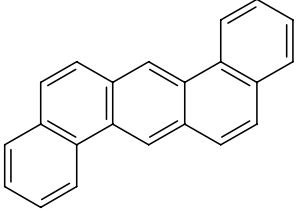
1.2.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromaticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são uma classe abundante de compostos orgânicos que têm sido identificados em uma variedade de águas residuárias e efluentes. Constituem uma família de compostos caracterizada por possuírem dois ou mais anéis aromáticos condensados (NETTO et al., 2000).

Com base na toxicidade e no comportamento carcinogênico de HPAs, a Organização Mundial de Saúde (World Health Organization – WHO) determina o limite destes compostos em água para consumo e a Divisão de Normas sobre Efluentes da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (United States of America Environmental Protection Agency Effluent Guidelines Division) incluiu os HPAs na lista de poluentes prioritários a serem monitorados em efluentes industriais (KEITH e TELLIARD, 1979). Na Tabela 3 encontram-se os 16 HPAs mais importantes segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América e algumas de suas características físico-químicas.

TABELA 3 - Estrutura molecular e propriedades físico-químicas dos 16 HPAs controlados pela EPA – USA.

Composto	Estrutura molecular	Peso molecular (g mol ⁻¹) ^a	Ponto de ebulição (°C) ^{a,b}	Solubilidade em água (mg/L) ^{a,b}	λ máximo de absorção (nm) ^{c,d}	λ máximo de emissão (nm) ^{c,d}
Naftaleno		128,17	217,9	31,7	319 302	322
Acenaftileno		152,20	265	3,93	456 324	541
Acenafteno		154,21	279	3,93	320 300	347
Fluoreno		166,22	295	1,98	300	310
Fenantreno		178,23	340	1,29	346 330	364
Antraceno		178,23	342	0,073	374 356	399
Fluoranteno		202,26	375	0,260	359	462
Pireno		202,26	393	0,135	372 336	383
Benzo(a)antraceno		228,29	400	0,014	385 300	385

Composto	Estrutura molecular	Peso molecular (g mol ⁻¹) ^a	Ponto de ebulição (°C) ^{a,b}	Solubilidade em água (mg/L) ^{a,b}	λ máximo de absorção (nm) ^{c,d}	λ máximo de emissão (nm) ^{c,d}
Criseno		228,29	448	0,002	362 321	381
Benzo(k) fluoranteno		252,32	480	0,00076	402 308	402
Benzo(b) fluoranteno		252,32		0,0012	369 302	446
Benzo(a)pireno		252,32	496	0,0038	404 385	403
Benzo(g,h,i) perileno		276,34	545	0,00026	406 300	419
Indeno (1,2,3-cd) pireno		276,34	536	0,062	460 302	503
Dibenzo(a,h) antraceno		278,35	524	0,0005	394 322	394

FONTE: ^aCOSTA, 2001; ^bKAIPPER, 2003; ^cBEDDING et al., 1995; ^dKUMKE et al., 1995.

As propriedades dos HPAs são, em grande parte, determinadas por seus sistemas de ligações duplas conjugadas, que variam de acordo com o n° de anéis e massa

molecular (COSTA, 2001). Além disso, os HPAs são um grupo único de compostos a serem estudados por técnicas luminescentes, devido a sua forte natureza fluorescente (MILLER, 1999).

No ambiente, os processos de remoção primária disponíveis para HPA de baixo peso molecular são degradação microbiológica e evaporação. Aromáticos de alto peso molecular são menos solúveis em água, o que dificulta a biodegradação. Assim, esses compostos podem ser removidos por sedimentação e oxidação química (LEE et al., 1978).

1.3 CARVÃO ATIVADO

Nos últimos anos, a utilização do carvão ativado aumentou significativamente. Adsorventes de carvão ativado são amplamente empregados para purificação de produtos como açúcar refinado, processamento de alimentos, produção de água e controle de poluição como tratamento de água e efluente e remoção de orgânicos voláteis nos processos industriais gasosos.

O carvão ativado é um dos mais importantes tipos de carvão industrial utilizado no tratamento de efluentes, por ser um poderoso adsorvente devido a sua grande área superficial e volume de poro, que permite a remoção de contaminantes em fase líquida, incluindo compostos orgânicos, íons de metais pesados e corantes (HSIEH e TENG, 2000). Fornece às substâncias orgânicas, de solubilidade relativamente baixa em água, uma grande área interfacial à qual podem acumular (SNOEYINK e WEBER, 1967).

É preparado pela carbonização de um grande número de matérias-primas, como exemplo, madeira, casca de coco, turfa e carvão vegetal. Seguindo a carbonização da matéria-prima, o desenvolvimento da estrutura interna do poro é alcançado por oxidação térmica usando vapor e CO₂ ou oxidação química com ácido fosfórico (LI et al., 2002).

1.3.1 Superfície química do carvão ativado

A estrutura molecular e cristalina do carvão ativado é um importante determinante dos grupos funcionais que podem existir em sua superfície. Uma diferença química muito pequena existe entre o carvão comum e o carvão ativado, sendo que a única

diferença física aparente é que o carvão comum possui uma área superficial interna muito menor (SNOEYINK e WEBER, 1967).

A estrutura de um carvão ativado é formada por uma grande faixa de tamanho de poros, classificados de acordo com a IUPAC em três grupos: macroporos com diâmetro maior que 50 nm, mesoporos com diâmetro entre 2 e 50 nm e microporos com diâmetro menor que 2 nm (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

Os macroporos do carvão ativado agem como poros de transporte, permitindo que as moléculas a serem adsorvidas alcancem os poros menores situados no interior da partícula. Os mesoporos são ramificações dos macroporos, e servem de passagem até os microporos, que por sua vez constituem a maior parte (90 a 95 %) da superfície interna de uma partícula de carvão ativado e, conseqüentemente, são responsáveis pela maior parte da adsorção (SILVA, 1999).

A estrutura do carvão ativado é constituída por camadas hexagonais paralelas formadas por carbonos tetraédricos, interligadas pelos vértices dos átomos de carbono. Esta região pode acomodar uma série de elementos como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, que podem estar na forma simples ou como grupos funcionais. A natureza desses grupos funcionais é determinada em grande parte pelo método de ativação como também pela matéria-prima da qual o carvão é preparado. A presença de complexos de oxigênio na superfície do carvão afeta as propriedades de sorção deste material, devido à tendência em aumentar a polaridade da superfície (Figura 1). Excluindo qualquer interação específica adsorvato-complexo de oxigênio, com o aumento da polaridade, diminui a quantidade de adsorvato não-polar removido da solução pelo carbono (SNOEYINK e WEBER, 1967).

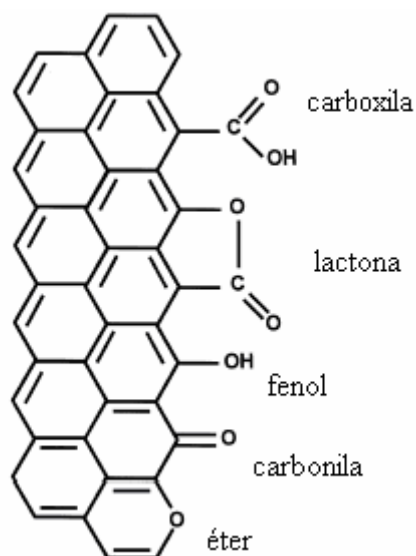


Figura 1. Representação de possíveis grupos funcionais orgânicos na superfície do carvão (adaptado de RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

As superfícies planares são relativamente uniformes em sua natureza, sendo que nenhum grupo funcional fixado deveria estar presente, já que os elétrons dos átomos de carbono são envolvidos em ligações covalentes com os átomos vizinhos. A maioria dos processos de sorção ocorrentes nessa superfície seria devido às forças relativamente fracas de Van der Waals, embora elétrons estejam disponíveis para ligações π se o sorvato for capaz de participar de tal ligação. Os lados do microcristalito são mais heterogêneos do que as superfícies planares, e são caracterizados por vários tipos de grupos funcionais e lacunas devido à ação oxidante dos gases (SNOEYINK e WEBER, 1967).

1.3.2 Processo de adsorção

Em geral, adsorção envolve a acumulação de moléculas de um adsorvato sobre a superfície exterior e interior (poro) de um adsorvente. Este fenômeno de superfície é uma manifestação de complicada interação entre três componentes envolvidos: o adsorvente, o adsorvato e o solvente. A Figura 2 mostra um modelo de adsorção esquemática para os três componentes e suas interações. Normalmente, a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato é a principal força de interação controlando a adsorção. Entretanto, a afinidade entre o adsorvato e o solvente (solubilidade) pode também representar um papel importante na adsorção. Por exemplo, em soluções aquosas, os compostos hidrofóbicos têm baixa solubilidade e tendem a ser “puxados” para a superfície adsorvente (FURUYA et al., 1997).

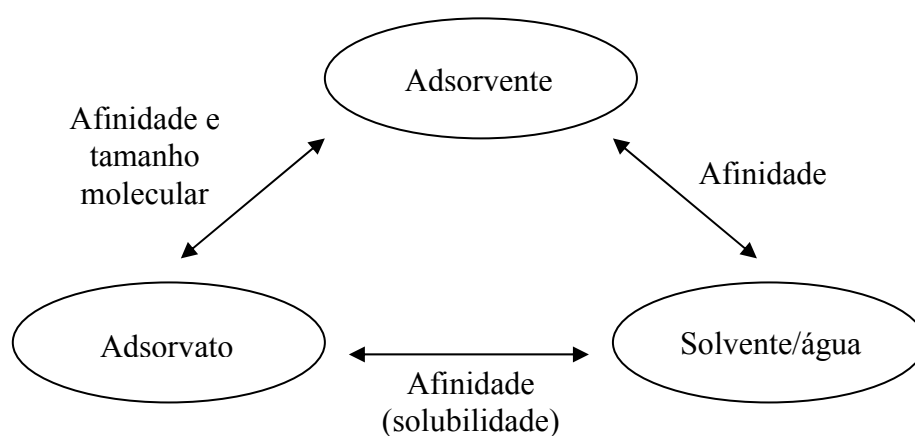


Figura 2. Diagrama esquemático descrevendo as relações entre os três componentes do sistema de adsorção (adaptado de FURUYA et al., 1997).

A literatura sobre o assunto é concordante que o processo de adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado é controlado basicamente por interações físicas e químicas (STREAT et al, 1995; WU et al., 1999; CONSIDINE et al., 2001). As interações físicas incluem a área de exclusão e a microporosidade. O tamanho da molécula controla o seu acesso aos poros onde a área de adsorção está localizada, por isso é uma função do tamanho da molécula e da distribuição do tamanho médio dos poros. O tamanho da área de exclusão pode dificultar a adsorção de macromoléculas e facilitar para as menores, como os gases. As interações químicas estão ligadas à natureza química da superfície, do substrato e do solvente, podendo afetar igualmente pequenas e grandes moléculas (PHILLIPS et al., 2000).

1.4 RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL

A ação da luz ultravioleta (UV) na destruição de matéria orgânica é bem conhecida. O uso da irradiação ultravioleta para a decomposição de matrizes orgânicas surgiu entre a década de 1960 e 1970. Trabalhos iniciais foram realizados em água do mar; nos anos seguintes essa metodologia foi aplicada com grande frequência em amostras de águas naturais (GOLIMOWISK e GOLIMOWSKA, 1996; CAVICCHIOLI e GUTZ, 2003).

A ação da luz UV em compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos resulta na formação de muitos compostos intermediários: estados excitados de matéria orgânica dissolvida, peróxido de hidrogênio, oxigênio singlete, elétrons hidratados, íons superóxidos, radicais organo-peroxi, radicais hidroxila e radicais halogenados (ZHOU e MOPPER, 1990). A mineralização pode também envolver a adição de substâncias que facilitem os processos de oxidação, como: H_2O_2 , O_3 , $K_2S_2O_8$, $K_2Cr_2O_7$ como também HNO_3 e outros. Em alguns casos, a irradiação UV tem uma característica catalítica.

Os comprimentos de onda da radiação ultravioleta estão na faixa de 40 a 400 nm. Essa faixa tem sido dividida pelo Comitê Internacional da Iluminação (“Comission Internationale de l’Eclairage”) em três sub-faixas: UV-A (400 – 315 nm), UV-B (315 – 280 nm) e UV-C (< 280 nm). A fonte natural de radiação UV é o Sol e as fontes artificiais mais freqüentemente usadas são lâmpadas de mercúrio (GOLIMOWISK e GOLIMOWSKA, 1996). Há ainda o ultravioleta vácuo, que consiste do domínio espectral UV no qual ar (oxigênio) absorve fortemente radiação; seu limite com o UV-C é em 190 nm (LEGRINI et al., 1993).

O aproveitamento do espectro ultravioleta é limitado pelos três tipos de fontes disponíveis comercialmente: lâmpadas de deutério, xenônio e vapor de mercúrio (Figura 3). As lâmpadas de vapor de mercúrio são as mais usadas em aplicações de laboratório e industriais, registrando a possibilidade de se utilizar, como fontes de UV, lâmpadas de mercúrio (e respectivo reator) do tipo usado em larga escala para iluminações públicas, facilmente disponíveis no comércio, a custo relativamente baixo. Para tanto, é possível remover o invólucro externo de vidro, cujas paredes internas são cobertas por material fluorescente, expondo o núcleo interno da lâmpada, constituído por uma lâmpada a média/alta pressão num invólucro de quartzo (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2003).

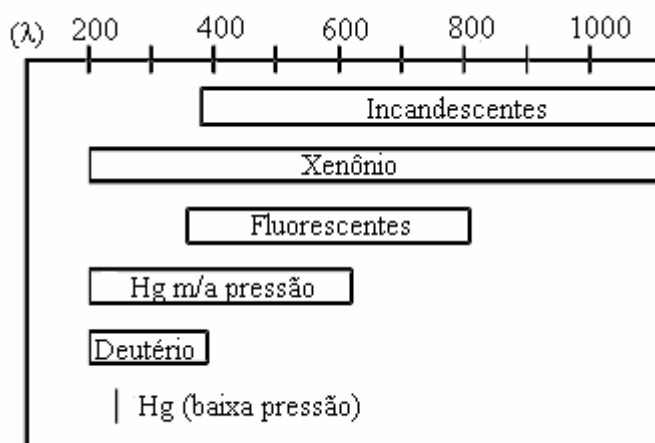


Figura 3. Faixa de emissão dos principais tipos de lâmpadas (λ em nm) (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2003).

A radiação visível, por sua vez, abrange a faixa de comprimentos de onda para a qual o olho humano é sensível, compreendendo uma faixa muito estreita do espectro eletromagnético quando comparada às outras regiões espectrais. A radiação visível compreende a faixa de 400 nm a aproximadamente 750 nm, sendo portanto menos energética que a radiação UV (SKOOG et al., 2002). Com algumas exceções, a maioria dos compostos orgânicos exibem maior absorção na região ultravioleta que na região visível (KOHTANI et al., 2005).

As fontes de radiação UV-Vis podem ser classificadas em térmicas e luminescentes, como ilustrado na Figura 4 (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2003).

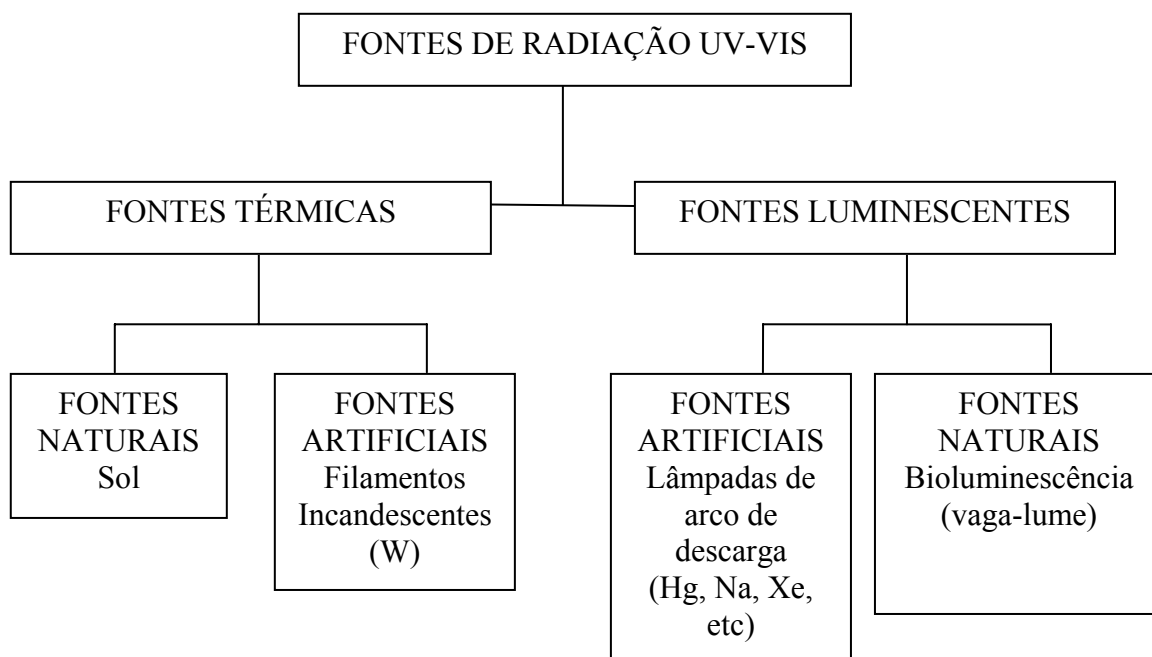


Figura 4. Classificação das fontes luminosas (adaptado de CAVICCHIOLI e GUTZ, 2003).

1.4.1 Fotossensibilização

Os mecanismos fotoquímicos de reação envolvem processos nos quais ocorre interação direta entre a radiação e espécies químicas presentes no meio. Nesse contexto, destaca-se o papel do O_2 e a formação de espécies altamente reativas, como o oxigênio singlete (1O_2).

O oxigênio molecular singlete (1O_2) é o estado excitado eletrônico mais baixo do oxigênio molecular. Ele pode ser gerado pela transferência de energia de corantes, orgânicos aromáticos, entre outros, excitados eletronicamente para o oxigênio fundamental, seguindo um processo fotoquímico chamado sensibilização, em que o estado excitado do sensibilizador é supressado pelo oxigênio molecular. Hidrocarbonetos aromáticos como naftalenos, antracenos e bifenilas têm sido estudados por sua capacidade fotossensibilizadora (DEROSA e CRUTCHLEY, 2002; JIMÉNEZ-HERNÁNDEZ et al., 2005).

A Figura 5 ilustra um mecanismo de transferência eletrônica através de um sensibilizador ao oxigênio molecular.

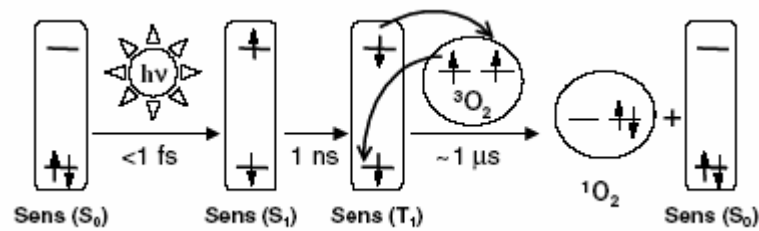
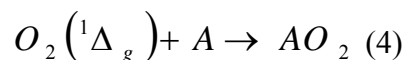
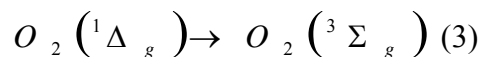
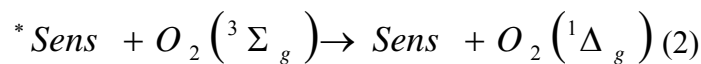
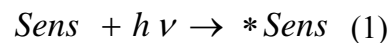


Figura 5. Esquema de geração de oxigênio singlete por fotossensibilização (JIMÉNEZ-HERNÁNDEZ et al., 2005).

Um esquema cinético simplificado considerado para a geração e reação de $^1\text{O}_2$ pode ser descrito abaixo (GUTIÉRREZ et al., 1995):



Sens representa uma espécie, o sensibilizador, capaz de absorver radiação em determinado comprimento de onda. A incidência de luz promove o *Sens* a um estado eletronicamente excitado (Equação 1). Desse estado, uma reação de transferência de energia do estado fundamental triplete do oxigênio ($\text{O}_2({}^3\Sigma_g)$), dissolvido no meio aquoso, ocorre produzindo a espécie $^1\text{O}_2$ ($\text{O}_2({}^1\Delta_g)$) (Equação 2) no estado excitado, que pode decair por colisões com moléculas vizinhas (Equação 3) ou por interações com A, o composto orgânico. Finalmente a Equação 4 representa o mecanismo de foto-oxidação, onde ocorre a degradação de A.

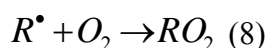
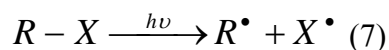
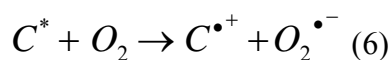
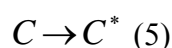
1.4.2 Fotólise

A eficiência da ação da luz vem sendo cada vez mais estudada na remediação e remoção de resíduos. Em função da elevada eficiência da radiação UV na destruição de microrganismos, muitos equipamentos fundamentados na utilização de lâmpadas a vapor de mercúrio são comercializados, principalmente para servirem de alternativa à desinfecção química. Na fotólise direta, moléculas orgânicas podem absorver

fótons de radiação ultravioleta, gerando espécies eletronicamente excitadas que podem transferir elétrons pra aceptores presentes no meio, formando radicais livres. Estas espécies radicalares podem reagir com oxigênio molecular, gerando radicais peroxi que tendem a se decompor naturalmente, formando intermediários parcialmente oxidados (TIBURTIUS et al., 2004).

A fotólise direta, em comparação com processos envolvendo geração de radical hidroxila, tem, geralmente, uma eficiência mais baixa. Assim, a maioria dos estudos é feita para quantificar a contribuição da fotólise da matéria orgânica em processos de oxidação em que ela atua de forma conjunta, por exemplo: H_2O_2/UV , O_3/UV e $H_2O_2/O_3/UV$. Além da aplicabilidade na degradação de poluentes, a irradiação pode ser utilizada para outros fins. Por exemplo, estudos demonstram que irradiação em comprimentos de onda de aproximadamente 250 nm, embora não remova compostos orgânicos da água, é eficiente na desinfecção da mesma (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Segundo Lehto e colaboradores (2000), poucos estudos estabelecem resultados de fotólise para HPAs de alto peso molecular em soluções aquosas.

A reação de foto oxidação a partir de excitação eletrônica do substrato orgânico sugere, na maioria dos casos, uma transferência eletrônica do estado excitado (C^* , Equação 5) ao estado fundamental do oxigênio molecular (Equação 6), com subsequente recombinação dos íons radical ou hidrólise do cátion radical, ou homólise (Equação 7) para formar radicais que então reagem com o oxigênio (Equação 8).



A geração de radical pela homólise de uma ligação C-X é complementar a processos nos quais a degradação por radicais hidroxila é constatada ineficiente.

A taxa de foto-oxidação a partir de excitação eletrônica do substrato orgânico depende da secção de absorção do meio, do rendimento quântico do processo, da quantidade de fótons em um comprimento de onda de excitação e da concentração do oxigênio molecular dissolvido (LEGRINI et al., 1993).

1.4.3 Processos oxidativos avançados

Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POAs) vêm sendo utilizados como uma alternativa eficaz na mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos. Esses processos caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação, que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou até adsorvidos numa matriz sólida.

A oxidação de poluentes orgânicos pela combinação de luz ultravioleta e oxidantes implica na geração e subsequente reação de radicais hidroxila. Os potenciais para os oxidantes mais comuns são listados na Tabela 4, onde se observa que o mais poderoso oxidante após o fluoreto é de fato o radical hidroxila.

TABELA 4 - Potenciais de oxidação de alguns agentes oxidantes.

Espécies	Potencial de oxidação
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

FONTE: Adaptado de LEGRINI et al., 1993.

Os principais sistemas de POA são apresentados na Tabela 5.

TABELA 5 - Alguns sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

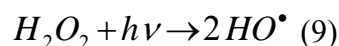
Sistemas homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$	Elétron-Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	O_3/OH^-	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
Feixe de elétrons	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)		
US*			

Sistemas homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
H ₂ O ₂ /US			
UV/US			

*US = ultra-som

FONTE: Adaptado de TEIXEIRA e JARDIM, 2004.

Os processos de mineralização usados em laboratórios também fazem uso da alta reatividade dos radicais hidroxila, que são gerados a partir de peróxido de hidrogênio adicionado na solução (GOLIMOWSKI e GOLIMOWSKA, 1996). A efetividade dos processos oxidativos homogêneos dirigidos por luz está associado a espécies muito reativas, os radicais hidroxila (HO•), que são gerados na mistura reacional pela fotólise direta de H₂O₂ sob irradiação UV (WANG et al., 1999). Quando exposto a ação da luz UV, H₂O₂ se decompõe formando radicais HO• (Equação 9), que iniciam cadeias de reações radicalares envolvendo substâncias orgânicas (GOLIMOWSKI e GOLIMOWSKA, 1996).

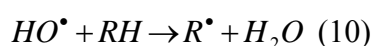


O radical hidroxila pode ser gerado também através de reações que envolvam ozônio (O₃), e peróxido de hidrogênio, que são oxidantes fortes; através de semicondutores, como dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO), juntamente com irradiação ultra violeta (MANSILLA et al., 1997). Os processos que utilizam catalisadores sólidos são chamados de processos heterogêneos, enquanto que os processos restantes são chamados de homogêneos.

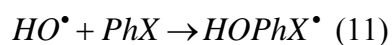
Os radicais hidroxila reagem rápida e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos, ou por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. O resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente CO₂ e H₂O. (AMIRI e BOLTON, 1997).

As reações de radicais hidroxila gerados na presença de um substrato orgânico podem ser diferenciadas pelos seus mecanismos em três diferentes classes (Equações 10, 11 e 12) (LEGRINI et al., 1993):

Abstração de hidrogênio:



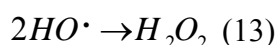
Adição eletrofílica:



Transferência de elétrons:



A recombinação radical-radical também pode ocorrer (Equação 13):



A Figura 6 ilustra seqüências de reações que ocorrem durante o processo H_2O_2/UV usado na oxidação de substratos orgânicos.

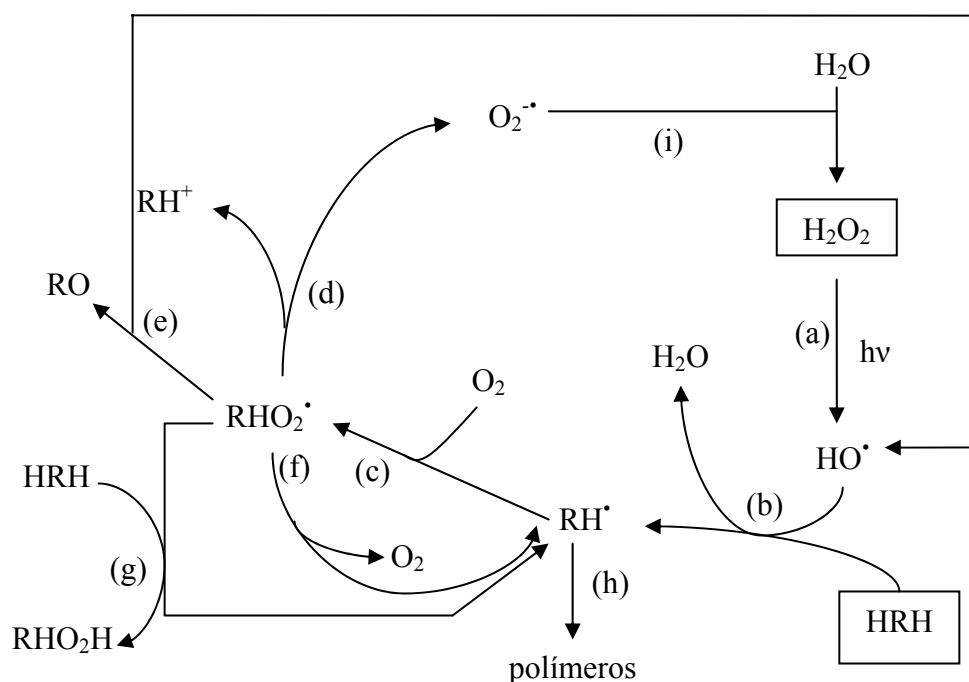


Figura 6. Sistema de reações para o processo H_2O_2/UV (adaptado de LEGRINI et al., 1993).

Os radicais hidroxila gerados pela fotólise do peróxido de hidrogênio (a) reagem com compostos orgânicos (HRH) primeiramente por abstração de hidrogênio para produzir um radical orgânico (RH^\bullet) (b). Este radical reage rapidamente com o oxigênio dissolvido produzindo um radical peroxil orgânico (RHO_2^\bullet) (c), iniciando subseqüentes reações de oxidação térmica. Há três diferentes rotas reacionais que podem ser seguidas por cada radical peroxil: heterólise e geração de cátions orgânicos como o ânion superóxido (d),

substituição de hidrogênio e homólise em radicais hidroxila e compostos carbonílicos (e) e reação de volta a RH^\bullet e O_2 (f). Todavia, a abstração de hidrogênio pelo RHO_2^\bullet não deve ser descartado como um processo de iniciação de uma série sucessiva de reações de oxidação térmica (g). Em sistemas aquosos, cátions podem ser solvatados, e o ânion superóxido será desproporcionado produzindo H_2O_2 (i) (LEGRINI et al., 1993).

1.5 OBJETIVOS

Avaliar a degradação de hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) e policíclicos aromáticos (HPAs) ou derivados em água residual e efluente de refinaria de petróleo, utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2), radiação solar e lâmpada a vapor de mercúrio;

Avaliar a contribuição do processo de adsorção de compostos aromáticos em carvão ativado granular para o tratamento de efluente de refinaria de petróleo;

Avaliar o processo de dessorção de compostos aromáticos durante a recuperação de carvão granular ativado submetido a uma corrente de vapor d'água sob pressão.

2 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 OBTENÇÃO DE ÁGUA RESIDUAL

Água residual, decorrente do derramamento de óleo *diesel*, foi preparada na área externa do Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica (LAFLURPE) do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR (25°34'05,2" sul; 48°18'52,4" oeste). O experimento teve início às 15:00 h do dia 05 de abril de 2005 e prosseguiu até às 15:00 h do dia seguinte.

Água tratada para abastecimento público foi experimentalmente contaminada com *diesel*, adquirido comercialmente na cidade de Londrina, na proporção 1:4 v/v óleo/água (5 L de *diesel*/20 L de água). A simulação do derramamento foi realizada em recipiente retangular (35 x 30 x 50 cm) de vidro com capacidade aproximada para 52 litros. O *diesel* ficou em contato com a água durante 24 horas. Durante o dia, as fases foram agitadas manualmente com o auxílio de um bastão de vidro em intervalos de uma hora. A intensidade média de luz solar foi de 390 W/m² no período das 06:00 às 18:00 h do dia 06 de abril de 2005. A temperatura ambiente média neste dia foi de 29,5 °C. Ao final do período, a fase aquosa foi recolhida abrindo-se a torneira conectada à parte inferior do aquário (Figura 7).



Figura 7. Preparação da água residual e separação da fase aquosa.

2.2 TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUAL

2.2.1 Irradiação sob luz solar

O Sol emite uma ampla faixa de radiação eletromagnética, que inclui o infravermelho, a luz visível e o ultravioleta. A radiação solar que atinge a Terra está principalmente entre 200 e 3000 nanômetros (ou entre 0,2 e 3 micrômetros). A intensidade máxima se verifica próximo a 480 nm (0,48 micrômetros) (CPTEC/INPE, 2005). A Figura 8 mostra o espectro da radiação solar que atinge a superfície da Terra (curva inferior) juntamente com o espectro da radiação solar incidente no topo da atmosfera (curva superior) (GRIMM, 2005).

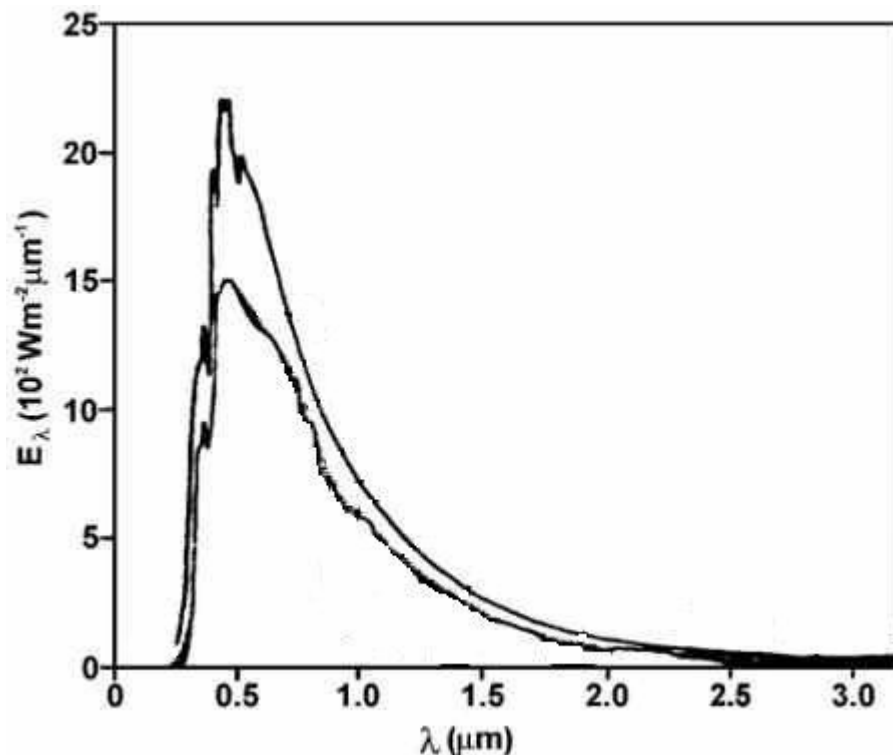


Figura 8. Espectro da luz solar incidente na superfície terrestre (adaptado de GRIMM, 2005)

2.2.1.1 Preparo de amostras e exposição à luz solar

Porções de 60 mL de água residual, contendo derivados solúveis e produtos da degradação do *diesel*, foram transferidas para bacias de vidro *Pyrex*[®]. Adições de 100 μL de H₂O₂ (Degussa, 60 % em peso) foram realizadas em intervalos de 0, 10, 20, 30 e 45 minutos de tratamento fotoquímico. Foi também avaliado o intemperismo fotoquímico, sem adição de H₂O₂.

A água residual foi tratada durante uma hora (12:00 às 13:00 h) sob luz solar com intensidade média de 445 W/m² no dia 12 de julho de 2005.

Para cada amostra “irradiada”, submetida à ação da luz, havia uma outra “não irradiada”, submetida somente à ação térmica do Sol (exposição). Os recipientes contendo as amostras “irradiadas” foram cobertos com filme de PVC. Os recipientes contendo as amostras “não irradiadas” foram pintados de preto e recobertos com papel alumínio (Figura 9).



Figura 9. Exposição e irradiação das amostras de água residual sob luz solar.

2.2.1.2 Análise por espectroscopia de fluorescência e métodos físico-químicos

Alíquotas das amostras foram recolhidas para análise em intervalos de 5, 10, 20, 30 45 e 60 minutos de irradiação ao Sol. Os espectros de emissão de fluorescência *synchronous*, registrados de 250 a 750 nm com intervalo de 20 nm entre os monocromadores de excitação e emissão, foram obtidos em espectrofluorímetro *Shimadzu RF-5301PC*.

Para as medidas de pH utilizou-se potenciômetro *OAKTON pH 5 Acorn series* com ajuste de temperatura e resolução 0,01. As análises de oxigênio dissolvido (OD) foram realizadas em oxímetro *OAKTON 300 Series* com resolução 0,01 mg/L.

2.2.2 Irradiação sob lâmpada a vapor de mercúrio

A lâmpada a vapor de mercúrio, utilizada no experimento, é uma lâmpada a descarga que ocorre entre dois eletrodos imersos numa atmosfera de argônio com uma pequena quantidade de mercúrio. O vidro protetor externo é recoberto internamente com uma camada fosforescente, filtrando a radiação ultravioleta e permitindo a passagem da luz visível.

Esse tipo de lâmpada emite radiação descontínua a partir de 350 nm (Figura 10) (DIAS, 2005, EMPALUX, 2005).

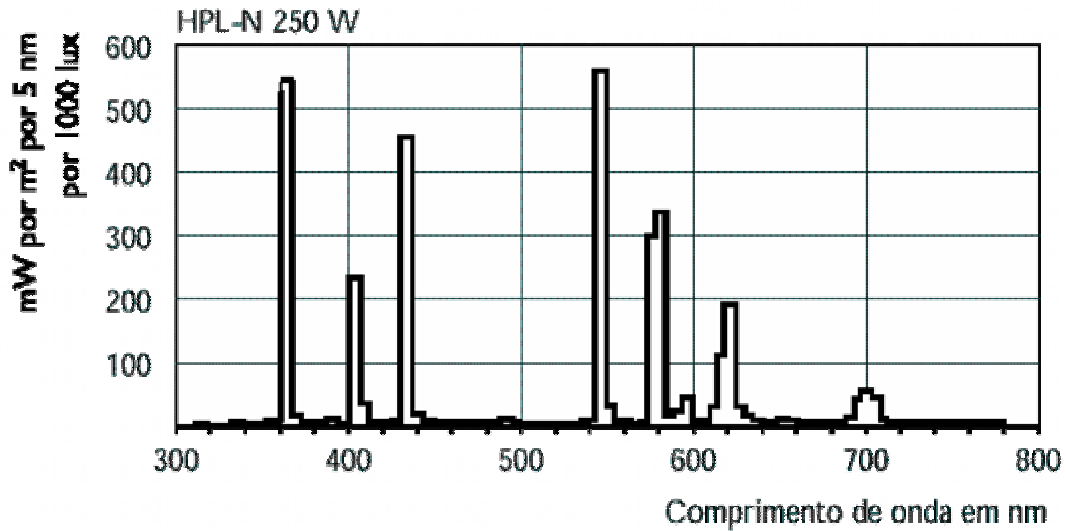


Figura 10. Espectro de emissão da lâmpada a vapor de mercúrio (EMPALUX, 2005).

2.2.2.1 Preparo de amostras e exposição à lâmpada a vapor de Hg

Porções de 60 mL de água residual, contendo derivados solúveis e produtos da degradação do *diesel*, foram transferidas para bacias de vidro. Adições de 100 μ L de H_2O_2 (60 % em peso) foram realizadas nos tempos de 0, 10, 20, 30 e 45 minutos de irradiação ou exposição das amostras de água residual. Neste caso, o peróxido de hidrogênio utilizado também foi fornecido pela Degussa do Brasil. A água residual foi tratada durante uma hora sob ação da lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão (EMPALUX, 400 W) com intensidade média de 200 W/m^2 , inserida num reator, que consiste em uma câmara fechada de dimensões 50x50x50 cm com a fonte luminosa fixada lateralmente na parte superior da câmara (Figura 11). Também foi avaliado o efeito da luz emitida pela lâmpada sobre as amostras, sem qualquer adição de H_2O_2 .



Figura 11. Exposição das amostras à lâmpada a vapor de mercúrio.

Para cada amostra dita “irradiada” havia uma “não irradiada”. As amostras irradiadas foram cobertas com tampas de vidro *Pyrex*[®]. Os recipientes contendo as amostras “não irradiadas” ou expostas somente à temperatura tiveram suas respectivas tampas pintadas de preto e recobertas com papel alumínio.

2.2.2.2 *Análise por espectroscopia de fluorescência e análises físico-químicas*

Os espectros de emissão de fluorescência *synchronous*, as medidas de pH e as medidas de OD foram realizadas como descrito no item 2.2.1.2.

2.3 TRATAMENTO DE EFLUENTE

O efluente utilizado neste estudo foi fornecido pela Refinaria Gabriel Passos da PETROBRAS (REGAP/PETROBRAS) localizada em Betim, MG.

A unidade de filtração de efluente na REGAP consiste numa câmara contendo carvão ativado granular que foi instalada após uma unidade de tratamento biológico, de acordo com testes seguindo a norma ASTM D3922-89, que determina a capacidade de operação do carvão ativado granular para remover poluentes solúveis em água (Figura 12).

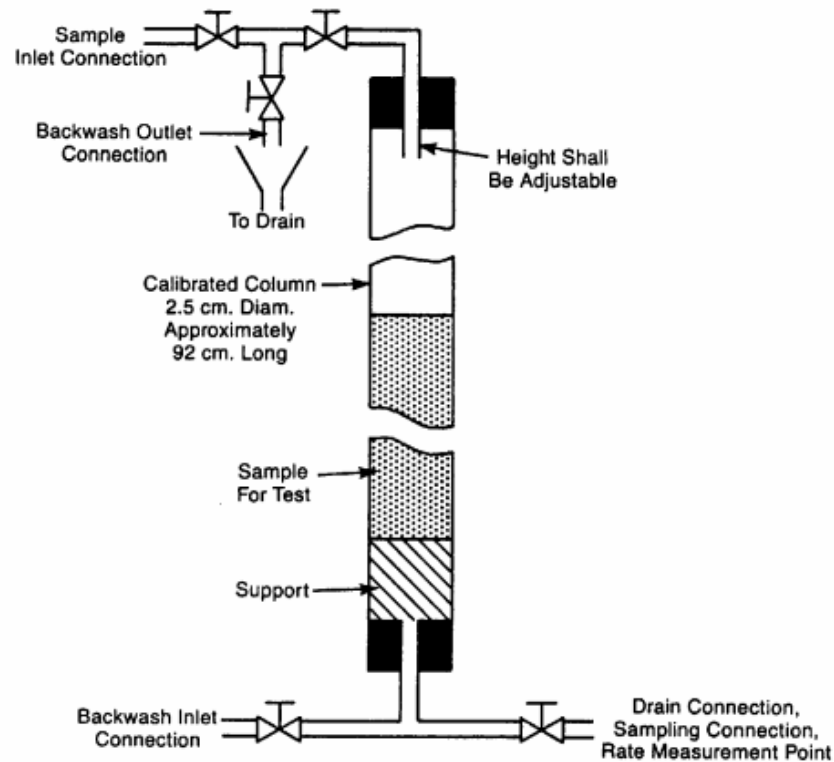


Figura 12. Sistema típico de aparato para teste de desempenho de GAC (American Society for Testing and Materials D3922-89).

O CROSSCARBO GAC-LB 12 x 40 (*Cross Filter Brasil Ltda.*) foi o carvão ativado granular selecionado para ser utilizado na unidade de filtração.

2.3.1 Preparo e exposição das amostras

O invólucro protetor externo da lâmpada comercial a vapor de mercúrio (EMPALUX, 400 W) foi cuidadosamente retirado. A Figura 13 apresenta o espectro normalizado da lâmpada a vapor de mercúrio sem o vidro protetor (SANTANA, 2006).

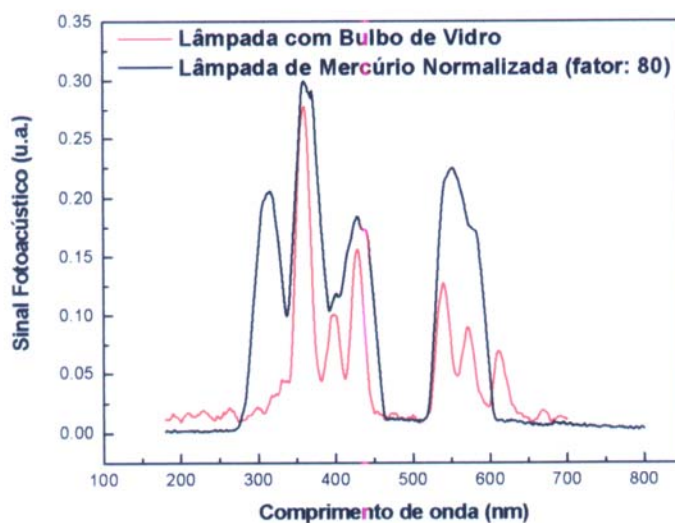


Figura 13. Espectros de emissão da lâmpada a vapor de mercúrio (SANTANA, 2006).

Aliquotas de 10 mL recolhidas na entrada e na saída do filtro de carvão foram transferidas para placas de Petri de 5 cm de diâmetro interno, utilizadas como recipientes de irradiação. Para cada amostra “irradiada” havia uma outra “não irradiada”. Os recipientes das amostras “irradiadas” foram cobertos com filme de PVC. Os recipientes das amostras “não irradiadas” foram cobertos com tampas de vidro *Pyrex*[®] pintadas de preto e recobertos com papel alumínio.

As amostras foram irradiadas por 1 hora sob lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor, instalada em reator com câmara fechada de dimensões 50x50x50 cm, fixada lateralmente na parte superior do reator (Figura 14). Foi adicionado 20 μ L de H_2O_2 (Degussa, 60 % em peso) no início da irradiação. Também foi avaliado o efeito da lâmpada sem adição de H_2O_2 .



Figura 14. Exposição das amostras à lâmpada a vapor de mercúrio sem vidro protetor.

2.3.2 Análise por espectroscopia de fluorescência e métodos físico-químicos

Os espectros de emissão de fluorescência *synchronous*, registrados de 250 a 750 nm com intervalo de 20 nm entre os monocromadores, foram obtidos em espectrofluorímetro *Shimadzu RF-5301PC*. Para as análises espectroscópicas foram recolhidas alíquotas em intervalos de 5, 10, 20, 30, 45 e 60 minutos de tratamento.

Com o efluente da entrada e da saída do filtro de carvão foram realizadas as seguintes análises físico-químicas: pH (eletrodo de íon seletivo *ORION EA 940/960*), amônia (eletrodo de íon seletivo *ORION EA 940/960*), demanda química de oxigênio (DQO) (Método de Refluxo Fechado Colorimétrico SM 5220), carbono orgânico total (COT) (*Shimadzu TOC 5000-A*), condutividade (potenciômetro *HACH 44600*) e oxigênio dissolvido (OD) (*Oximeter OXI 320 WTW*). Análises de OD (oxímetro *OAKTON 300 Series* com resolução 0,01 mg/L) e medidas de pH (potenciômetro *OAKTON pH 5 Acorn series* com ajuste de temperatura e resolução 0,01) foram realizadas após o tratamento fotoquímico.

2.3.3 Análise por cromatografia em fase gasosa

As análises por cromatografia em fase gasosa com detecção por ionização em chama (CG-DIC) foram realizadas em cromatógrafo *Shimadzu 17A* de acordo com a *Environmental Protection Agency* (EPA) dos Estados Unidos da América (*Method EPA 8100* e *Method EPA 3510C*) para quantificação de BTEX e HPA.

2.3.3.1 Obtenção de extrato orgânico com HPA

O extrato orgânico foi obtido a partir do método *EPA 3510 C* otimizado e validado (SILVA, 2005), utilizando diclorometano (Quimex Grau P.A.) como solvente extrator. A amostra de efluente (50 mL) foi submetida a três extrações consecutivas com 50 mL de diclorometano em funil de separação de 250 mL, agitando-se manualmente em intervalos de cinco minutos. A fase orgânica (150 mL) foi coletada em balão de fundo redondo de 250 mL para posterior concentração do extrato.

2.3.3.2 Concentração do extrato orgânico

A concentração de HPA no extrato orgânico foi feita através da evaporação do diclorometano, realizada em balão de fundo redondo (250 mL) imerso em água aquecida a 65 °C em chapa de aquecimento e acoplado num mini-sistema de condensação (Figura 15). Após a evaporação, o concentrado (aproximadamente 1 mL) foi transferido a um balão volumétrico de 2 mL. O volume foi completado com diclorometano e a amostra analisada por CG-DIC nas condições cromatográficas otimizadas e validadas (SILVA, 2005) de acordo com o método *EPA 8100*.

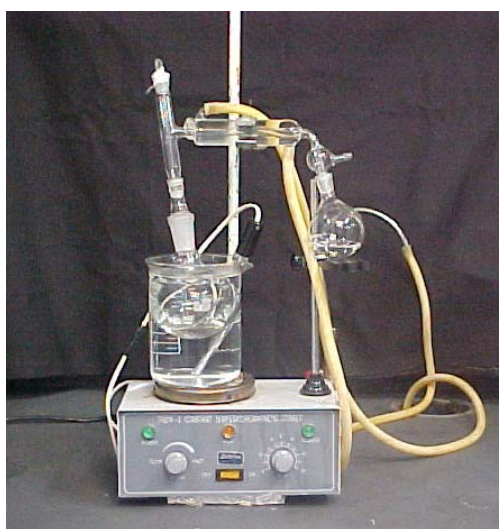


Figura 15. Mini-sistema de condensação para concentração de HPA em extrato orgânico.

2.3.3.3 Condições cromatográficas

As análises foram realizadas em cromatógrafo a gás acoplado a um detector de ionização em chama (*SHIMADZU 17 A*), usando uma coluna DB1 (100% Siloxano) 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm (*J&W SCIENTIFIC*) nas seguintes condições: temperatura inicial a 100 °C e rampa de 5 °C min^{-1} até 300 °C. Injetor a 200 °C, modo *splitless*; volume de injeção 2 μL ; detector a 300 °C. Composição da chama 30:1 (ar sintético: hidrogênio); gás de arraste: N_2 a 1,0 mL min^{-1} .

2.3.3.4 Curva de calibração

Foram tomados cinco pontos para obtenção da curva de calibração, através de diluições (10.000, 5.000, 2.000, 1.000 e 500 vezes) da solução padrão certificada contendo

16 HPAs (*SUPELCO EPA 610 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix*). As análises foram realizadas em duplicata, nas condições cromatográficas descritas no item 2.3.3.3. A quantificação foi realizada pelo método de calibração externa, utilizando a área do pico cromatográfico (SILVA, 2005).

2.3.3.5 *Obtenção e análise de BTEX*

A análise de BTEX foi realizada através da técnica de *headspace* estático (MELQUIADES, 2004).

Em frascos de 20 mL foram adicionados 5 mL do efluente, 5 mL de solução modificadora (NaCl 36 % m/v em pH 2) e 10 µL de metanol grau cromatográfico (Vetec Química Fina LTDA). Os frascos foram imediatamente lacrados e aquecidos em banho de óleo à temperatura de 85 °C durante 50 minutos, com agitação manual após 10 e 30 minutos de aquecimento. Usando seringa, 1 mL do vapor proveniente do *headspace* foi retirado e injetado no cromatógrafo.

2.3.3.6 *Condições cromatográficas*

As análises foram realizadas em cromatógrafo a gás acoplado a um detector de ionização em chama (*SHIMADZU 17 A*), usando uma coluna DB1 (100% Siloxano), 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (*J&W SCIENTIFIC*) nas seguintes condições: temperatura inicial de 40 °C por 6 minutos e rampa de aquecimento de 4 °C até 120 minutos e 40 °C/min até 200 °C. Injetor a 200 °C; volume de injeção: 1 mL; detector: 300 °C. Composição da chama 30:1 (ar sintético: hidrogênio); gás de arraste: N₂ a 1,0 mL min⁻¹.

2.3.3.7 *Curva de calibração*

Foram tomados seis pontos para construção da curva de calibração através de diluições (200.000, 100.000, 10.000, 5.000, 2.000 e 1.167 vezes) da solução padrão certificada de BTEX (*SUPELCO UST HC BTEX*). As análises foram realizadas em duplicata, nas condições cromatográficas descritas no item 2.3.3.6. A quantificação foi realizada pelo

método de calibração externa, utilizando a área do pico cromatográfico (MELQUIADES, 2004).

2.4 TRATAMENTO DO CONDENSADO PROVENIENTE DA RECUPERAÇÃO DO CARVÃO

Uma corrente de vapor com pressão média de 0,80 Kgf/cm² foi utilizada para limpeza ou recuperação do filtro de carvão ativado na unidade piloto da REGAP/PETROBRAS. A corrente de vapor foi recolhida como condensado para posterior análise e tratamento fotoquímico.

2.4.1 Preparo e exposição das amostras sob lâmpada a vapor de Hg sem invólucro protetor externo

O condensado foi submetido à ação da lâmpada a vapor de mercúrio sem o invólucro protetor externo, conforme item 2.3.1.

2.4.2 Análises por espectroscopia de fluorescência e métodos físico-químicos

As análises do condensado por espectroscopia de fluorescência foram realizadas como descrito no item 2.3.2.

O condensado foi submetido às seguintes análises físico-químicas: medidas de pH (eletrodo de íon seletivo *ORION EA 940/960*), amônia (eletrodo de íon seletivo *ORION EA 940/960*), demanda química de oxigênio (DQO) (Método de Refluxo Fechado Colorimétrico SM 5220), carbono orgânico total (COT) (*Shimadzu TOC 5000-A*), condutividade (*HACH 44600*) e oxigênio dissolvido (OD) (*Oximeter OXI 320 WTW*). Aliquotas do condensado foram recolhidas automaticamente, a cada 30 minutos durante 24 horas através de um amostrador, para monitoramento de carbono orgânico total (COT). Medidas de OD e pH, como descrito no item 2.3.2, foram realizadas após o tratamento fotoquímico do condensado.

2.4.3 Análise por cromatografia em fase gasosa

As análises cromatográficas foram realizadas conforme já descrito anteriormente nos itens 2.3.3, 2.3.3.1, 2.3.3.2, 2.3.3.3, 2.3.3.4, 2.3.3.5, 2.3.3.6 e 2.3.3.7.

2.5 ADSORÇÃO DE TOLUENO E NAFTALENO EM CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado granular CROSSCARBO GAC-LB 12x40 (*Cross Filter Brasil Ltda.*) utilizado nos experimentos foi fornecido pela REGAP/PETROBRAS. O carvão é produzido a partir de casca de coco, possuindo área interna ou BET (Brunauer–Emmett–Teller) de 1000 m²/g. O carvão foi peneirado granulometricamente em tamis de 16 mesh (partículas de até 1 mm) e seco em estufa a 110 °C por um período de 24 horas.

Soluções aquosas de tolueno (99 % de pureza, CAAL) foram preparadas nas concentrações 25, 50, 100, 150 e 250 mg/L e deixadas em repouso durante 18 horas a temperatura ambiente. As soluções aquosas de diferentes concentrações de tolueno e volume de 50 mL foram colocadas em contato com 0,1 g de carvão durante 30 minutos, sob agitação mecânica a 200 rpm (*TE 140 Tecnal*) a temperatura de aproximadamente 25 °C.

O naftaleno (99% de pureza, Merck) foi diluído em diclorometano (grau P.A., Nuclear). A solução foi deixada em repouso até completa evaporação do solvente, restando somente um filme fino de naftaleno depositado no fundo do béquer de vidro. Foi adicionado 200 mL de água destilada ao filme e a solução foi levada ao ultra-som por 30 minutos. O sistema foi deixado em repouso durante 20 horas a temperatura ambiente (McCONKEY et al., 2002).

Soluções aquosas com volume de 50 mL e concentração de naftaleno igual a 12,5 mg/L foram colocadas em contato com 0,09 g de carvão durante 30 minutos, nas mesmas condições de agitação e temperatura que as soluções de tolueno.

Os espectros de absorção eletrônica no UV-visível foram obtidos em espectrofotômetro *Hitachi U3000* com varredura entre 200 e 900 nm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUAL

As amostras de água residual, irradiadas utilizando-se lâmpada a vapor de mercúrio comercial, foram cobertas com tampas de vidro *Pyrex*[®]. Quando as amostras foram irradiadas ao Sol, utilizou-se filme de PVC.

Foram registrados espectros de absorção no UV-vis da água residual, do vidro *Pyrex*[®], do PVC e do invólucro protetor externo da lâmpada (Figura 16). Foi possível observar que o vidro *Pyrex*[®] bloqueia a radiação UVC ($\lambda < 260$ nm) e atenua a radiação na faixa de 260 a 340 nm. O filme de PVC permite a absorção de luz pela amostra em toda a faixa do ultravioleta.

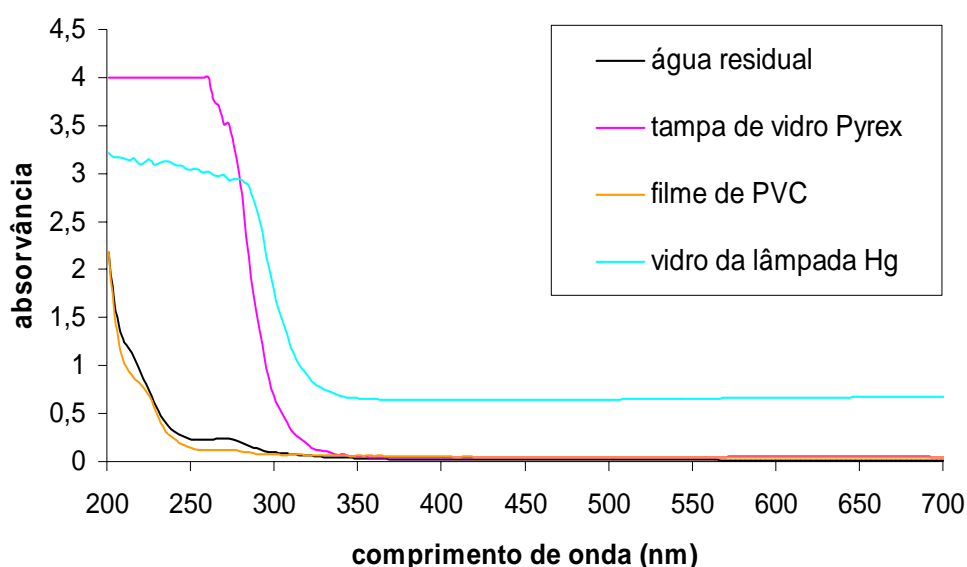


Figura 16. Espectros de absorção da água residual, da tampa de vidro *Pyrex*[®], do filme de PVC e do invólucro protetor externo da lâmpada a vapor de mercúrio.

3.1.1 Irradiação solar e H₂O₂

Os espectros de fluorescência obtidos a partir da água residual indicaram a presença de constituintes monoaromáticos com emissão em torno de 290 nm. Derivados oxigenados e poliaromáticos foram responsáveis pela emissão na faixa de 320 a 370 nm. Na Figura 17 estão os espectros de fluorescência da água residual sob ação térmica (25 ± 2 °C) da luz solar durante 1 hora. Não foi observada alteração no perfil de fluorescência da água

residual. Na Figura 18 estão registrados os espectros de fluorescência da água residual sob ação da luz solar durante 1 hora de irradiação, o que também não promoveu alteração da fluorescência.

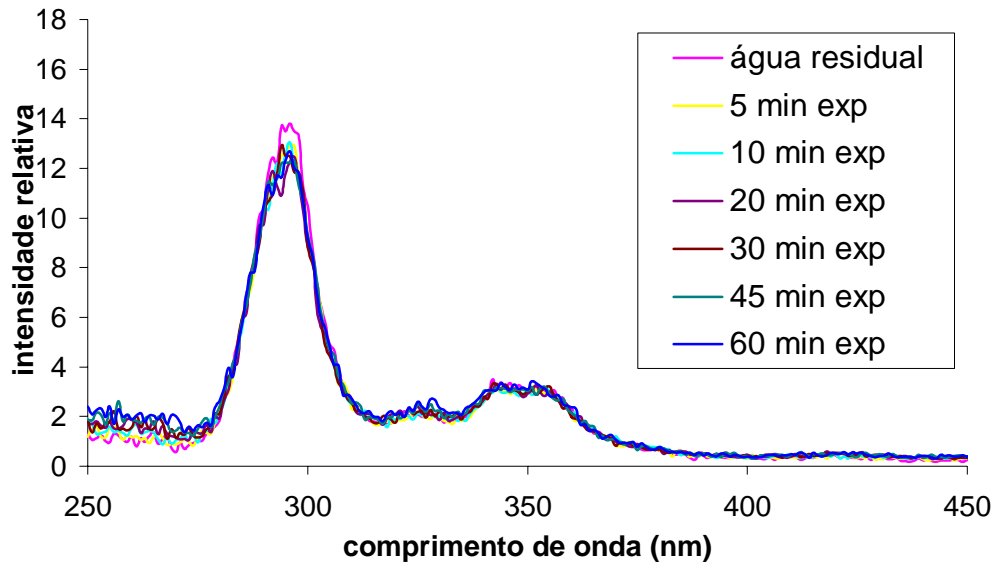


Figura 17. Espectros de fluorescência de aromáticos e derivados em água residual exposta a ação térmica da luz solar durante 60 minutos.

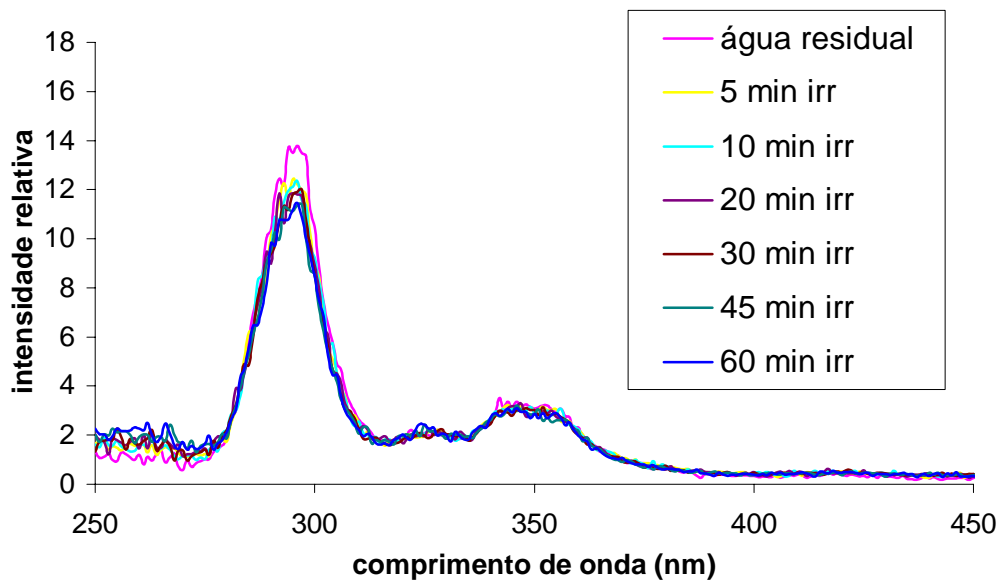


Figura 18. Espectros de fluorescência de aromáticos e derivados em água residual irradiada ao Sol durante 60 minutos.

Porém, a ação térmica do Sol, aliada a adição do peróxido de hidrogênio promoveu a degradação de monoaromáticos (BTEX), cuja fluorescência ficou reduzida a 18%

da fluorescência inicial (Figura 19). A ação do agente oxidante, adicionado em intervalos de 5, 10 e 15 minutos, totalizando 500 μL , foi seletiva para o consumo destes aromáticos presentes na água residual, após 1 hora de monitoramento.

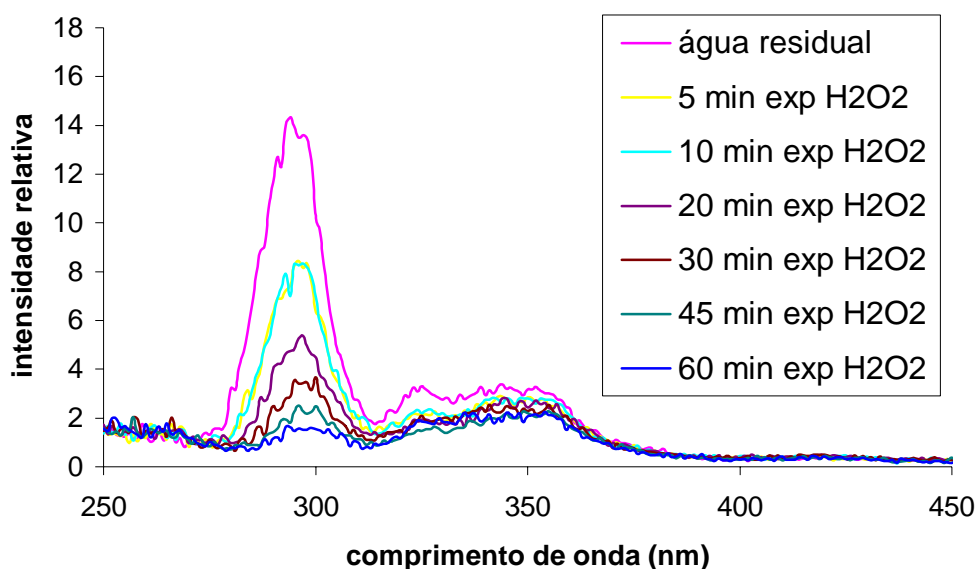


Figura 19. Espectros de fluorescência de aromáticos e derivados em água residual sob ação térmica da luz solar e H_2O_2 durante 60 minutos.

Na Figura 20 estão apresentados os espectros da água residual sob ação da luz solar em sinergia com o agente oxidante, onde observou-se a degradação de monoaromáticos (BTEX), derivados oxigenados (por exemplo, fenol) e poliaromáticos (por exemplo, naftaleno). O mecanismo descrito por Nicodem e colaboradores (2001), sugere transferência de elétrons e formação de radicais livres durante fotodegradação natural de derivados de petróleo em águas naturais. Além disto, o processo oxidativo com H_2O_2 , gerando principalmente radicais $\cdot\text{OH}$, contribui para a degradação dos compostos aromáticos presentes na água residual. A remoção destes aromáticos em fase aquosa requer os dois tipos de tratamento atuando em sinergia.

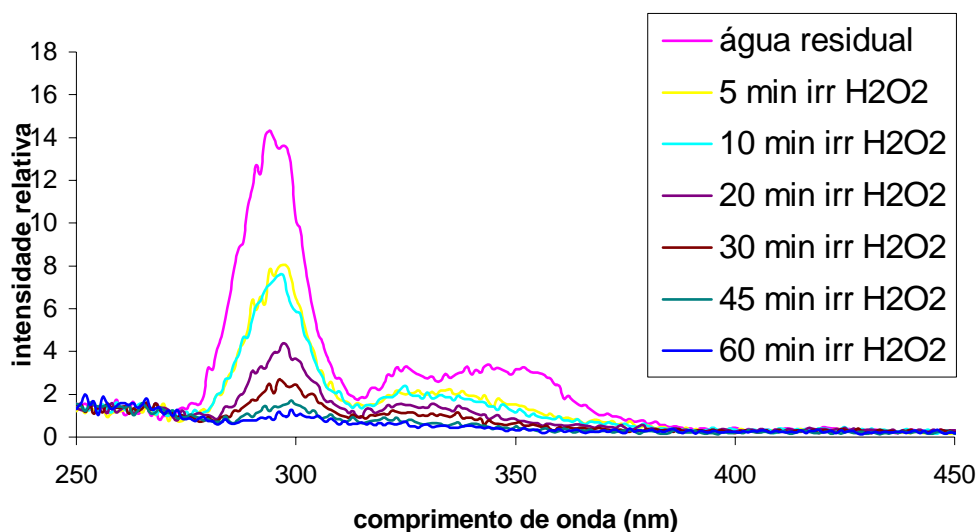


Figura 20. Espectros de fluorescência de aromáticos e derivados em água residual irradiada sob luz solar durante 60 minutos com adição de H_2O_2 .

3.1.2 Irradiação sob lâmpada a vapor de mercúrio

Na Figura 21 estão os espectros de fluorescência da água residual sob ação térmica da lâmpada a vapor de mercúrio ($33 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$) durante 1 hora. Não foi observada alteração significativa da fluorescência no meio aquoso.

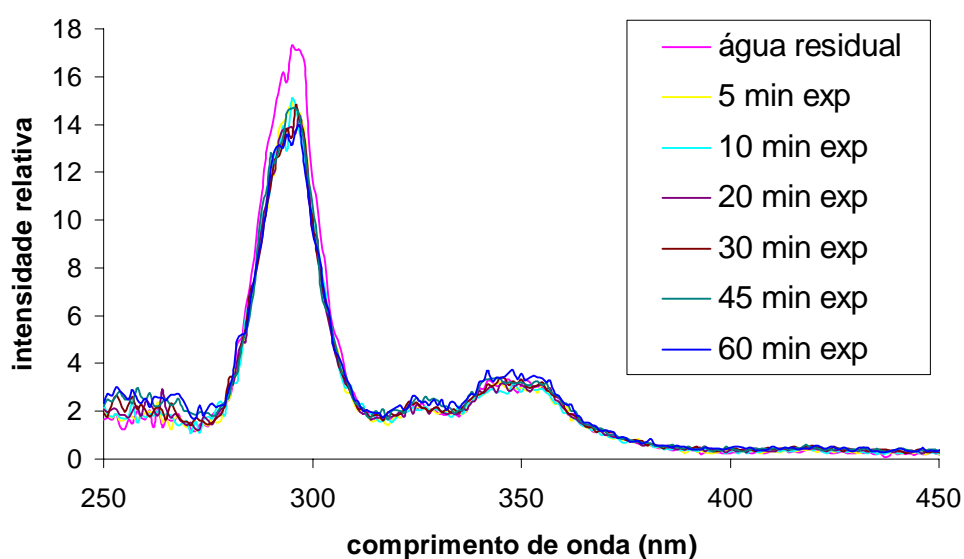


Figura 21. Espectros de fluorescência de aromáticos e derivados em água residual sob ação térmica da lâmpada a vapor de mercúrio durante 60 minutos.

Na Figura 22 estão os espectros de fluorescência de compostos aromáticos e derivados em água residual sob irradiação da lâmpada a vapor de mercúrio (200 W/m^2). Não houve alteração no perfil de fluorescência após 1 hora de monitoramento.

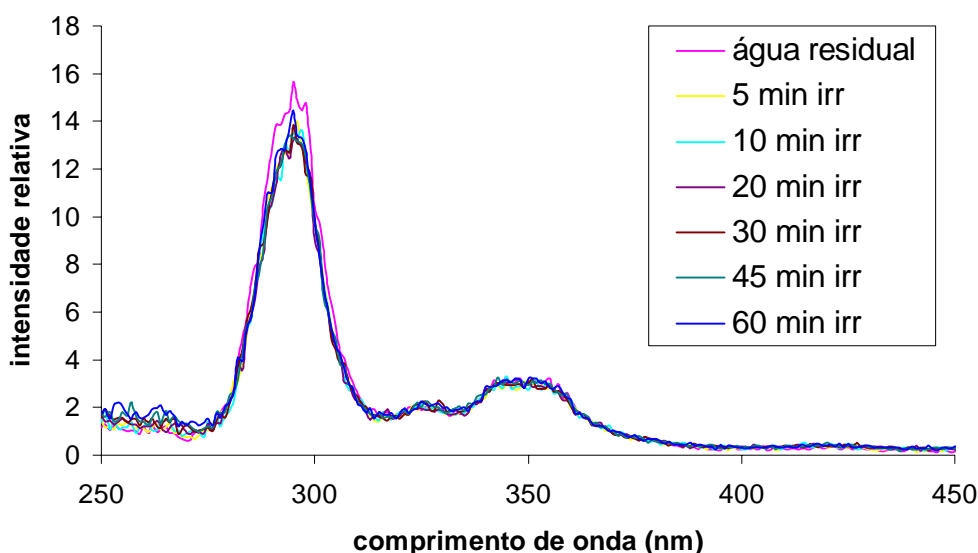


Figura 22. Espectros de fluorescência de aromáticos e derivados em água residual irradiada sob lâmpada a vapor de mercúrio durante 60 minutos.

Quando peróxido de hidrogênio foi adicionado ao meio aquoso e este submetido ao efeito térmico ($34 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) da lâmpada, observou-se diminuição na intensidade de fluorescência de compostos monoaromáticos com máximo em torno de 290 nm (Figura 23). Porém, o efeito fotoquímico em sinergia com a ação oxidante do peróxido de hidrogênio, eliminou a fluorescência na água residual, promovendo a degradação de monoaromáticos, derivados oxigenados e poliaromáticos na faixa entre 280 e 380 nm (Figura 24).

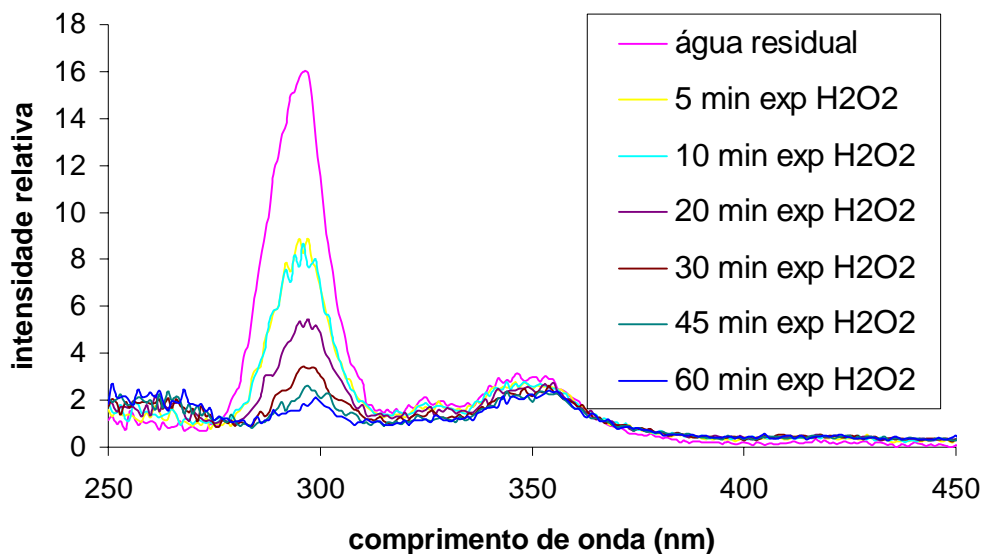


Figura 23. Espectros de fluorescência de aromáticos e derivados em água residual sob ação térmica da lâmpada a vapor de mercúrio durante 60 minutos com adição de H_2O_2 .

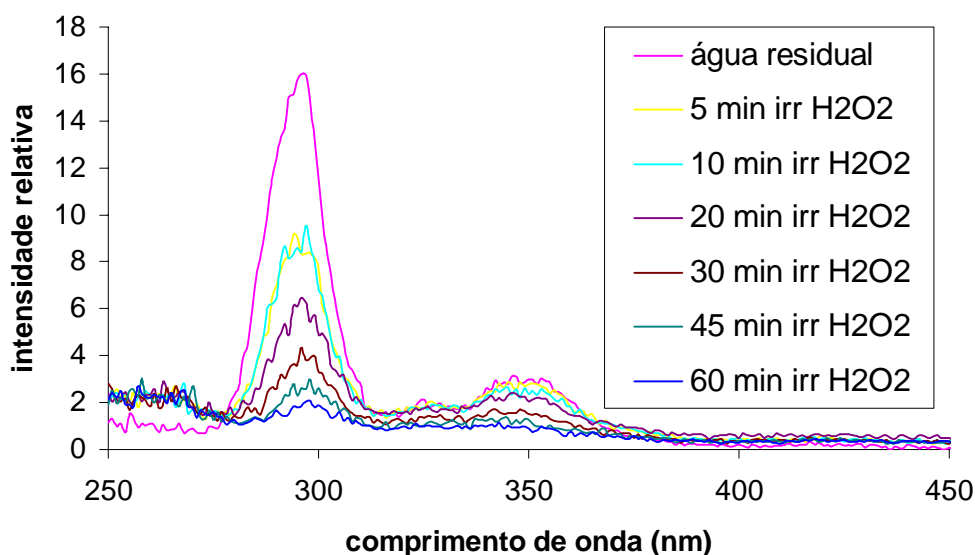


Figura 24. Espectros de fluorescência de aromáticos e derivados em água residual irradiada sob lâmpada a vapor de mercúrio durante 60 minutos com adição de H_2O_2 .

De modo geral, o peróxido de hidrogênio associado à ação térmica das fontes de radiação natural e artificial foi mais eficiente na degradação de monoaromáticos (BTEX). A luz solar e a radiação da lâmpada a vapor de mercúrio associadas ao peróxido de

hidrogênio agiram principalmente na fotodegradação de derivados polares e HPAs. Provavelmente, a fluorescência observada a 320 e 370 nm sejam decorrentes de monoaromático oxigenado, por exemplo, fenol e também hidrocarboneto poliaromático, por exemplo, naftaleno.

3.1.3 Medidas de pH e oxigênio dissolvido (OD)

Na Tabela 6 estão os valores de pH encontrados para a água residual antes e após o tratamento térmico, fotoquímico ou oxidativo.

TABELA 6 - Valores de pH e OD encontrados na água residual após uma hora de tratamento.

	Luz solar		Lâmpada a vapor de Hg	
	pH	OD (mg/L)	pH	OD (mg/L)
Água residual	5,8 ± 0,20	7,63 ± 1,77	5,8 ± 0,20	7,63 ± 1,77
Irradiada	7,48 ± 0,08	7,01 ± 0,03	7,10 ± 0,07	7,44 ± 0,10
Ação térmica	7,69 ± 0,11	7,12 ± 0,14	7,22 ± 0,01	7,13 ± 0,06
Irradiada/H ₂ O ₂	6,72 ± 0,06	7,12 ± 0,11	6,47 ± 0,09	10,10 ± 0,08
Ação térmica/H ₂ O ₂	6,52 ± 0,11	8,33 ± 0,09	6,71 ± 0,12	8,28 ± 0,10

A quantidade de oxigênio dissolvido na água residual após uma hora de tratamento sob radiação da lâmpada a vapor de mercúrio (200 W/m²) e adição de H₂O₂ (500 µL) aumentou 33 %. Os valores de pH registrados apresentaram tendência à neutralidade, ou seja, aproximando-se de pH 7 após os tratamentos.

Após o mesmo tempo de tratamento da água residual sob ação da luz solar e adição de H₂O₂, a concentração de oxigênio dissolvido sofreu ligeira redução (~ 9 %). A água residual, levemente ácida (pH = 5,8), tornou-se praticamente neutra após irradiação solar (445 W/m²).

O aumento nos valores de pH durante os tratamentos pode ser explicado pela formação de ânions OH⁻ durante o processo de fotodegradação, de acordo com o mecanismo de adição eletrofilica (Equação 14)(LEGRINI et al., 1993):



A redução do radical hidroxila (HO^{\bullet}) a ânion hidróxido (HO^{-}) por um substrato orgânico é de particular interesse nos casos de reações de abstração de hidrogênio ou adição eletrofílica serem desfavorecidas por substituições múltiplas ou impedimento estérico (LEGRINI et al., 1993).

3.1.4 Cinética de degradação

A análise cinética relativa ao consumo de aromáticos na água residual sob efeito da luz solar durante uma hora (445 W/m^2) e adição de H_2O_2 ($500 \mu\text{L}$) foi feita tomando como referência as intensidades de fluorescência a 295 nm (Figura 25) e 350 nm (Figura 26).

A redução de fluorescência a 295 nm, correspondente à degradação de monoaromáticos sob luz natural, apresentou comportamento cinético de pseudoprimeira ordem, com constante de velocidade observada (k_{obs}) igual a $8,17 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. A fonte artificial contribuiu para a redução da fluorescência seguindo a mesma cinética de degradação e k_{obs} igual a $7,25 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. A reação foi mais rápida sob luz solar.

A redução de fluorescência a 350 nm, referente à degradação de poliaromáticos sob luz natural, apresentou comportamento cinético de pseudoprimeira ordem com $k_{\text{obs}} = 16,11 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. A fonte artificial promoveu decaimento na intensidade de fluorescência com comportamento cinético também de primeira ordem com $k_{\text{obs}} = 2,30 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. O consumo destes aromáticos, possivelmente derivados oxigenados ou poliaromáticos, ocorre lentamente em decorrência da radiação sob lâmpada a vapor de mercúrio, quando comparada à ação da luz solar durante o mesmo período de tempo.

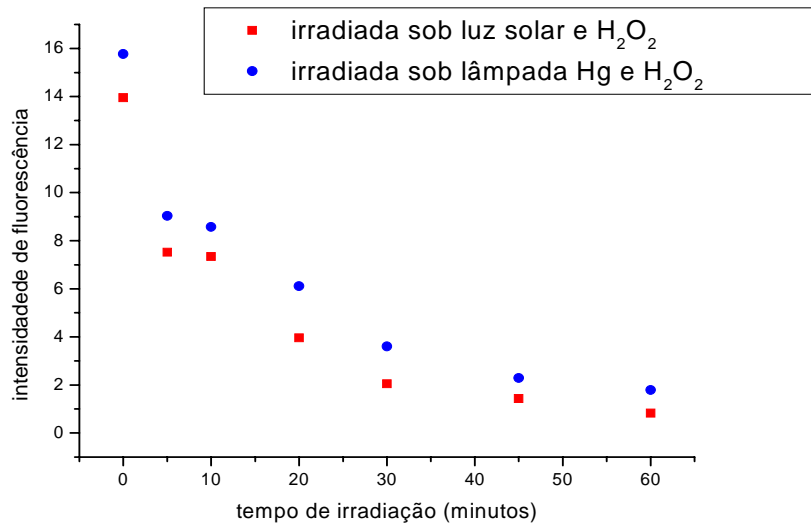


Figura 25. Cinética de fotodegradação dos aromáticos com fluorescência a 295 nm em água residual.

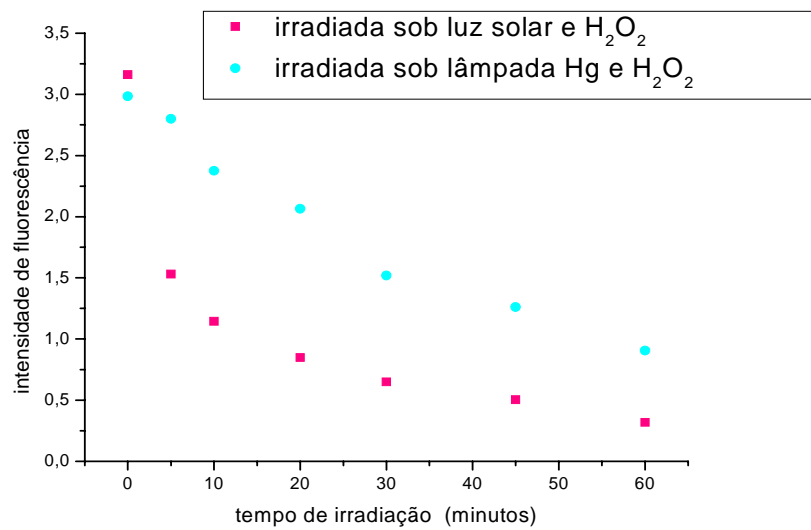


Figura 26. Cinética de fotodegradação dos aromáticos com fluorescência a 350 nm em água residual.

3.2 TRATAMENTO DE EFLUENTE

3.2.1 Filtro de carvão ativado granular

A Tabela 7 apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos determinados para o efluente na entrada e na saída do filtro de carvão. Todos os parâmetros físico-químicos avaliados, com exceção do pH, mostraram valores menores após a filtração em carvão ativado granular. O efluente, levemente ácido (pH = 6,25), tornou-se neutro provavelmente devido à perda de espécies químicas ácidas que ficaram retidas no carvão. A baixa concentração de oxigênio dissolvido no efluente filtrado no carvão pode ser favorável ao reuso do mesmo como água de refrigeração no processo industrial de refino do petróleo, minimizando os processos de corrosão.

TABELA 7 - Parâmetros físico-químicos do efluente da entrada e da saída do filtro de carvão.

Análises	pH	Amônia	COT	Condutividade	DQO	OD
		mg/L	ppm	mS/cm	ppm	mg O ₂ /L
Entrada	6,25	12,74	20,07	1,242	81,24	6,20
Saída	7,47	12,37	9,84	1,159	50,69	2,30

3.2.2 Tratamento fotoquímico e oxidativo

3.2.2.1 Efluente antes da filtração em carvão

Os espectros de fluorescência do efluente na entrada do filtro de carvão registraram a presença de compostos monoaromáticos com máximo de fluorescência em torno de 300 nm e poliaromáticos ou compostos oxigenados na faixa de 320 a 380 nm. Analisando o efeito térmico (30 ± 1 °C) da lâmpada a vapor de mercúrio sem o invólucro protetor externo, observou-se que não houve alteração na fluorescência do efluente (Figura 27). Entretanto, a radiação proveniente da lâmpada reduziu a fluorescência de aromáticos no efluente (Figura 28). A área integrada do espectro de fluorescência do efluente após uma hora de irradiação apresentou redução de 58 %.

O consumo de aromáticos com intensidade de fluorescência em torno de 300 nm não apresentou coeficiente de correlação satisfatório para definir o comportamento cinético (Figura 29). A redução de fluorescência a 350 nm apresentou comportamento cinético de pseudoprimeira ordem com $k_{obs} = 6,15 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (Figura 30).

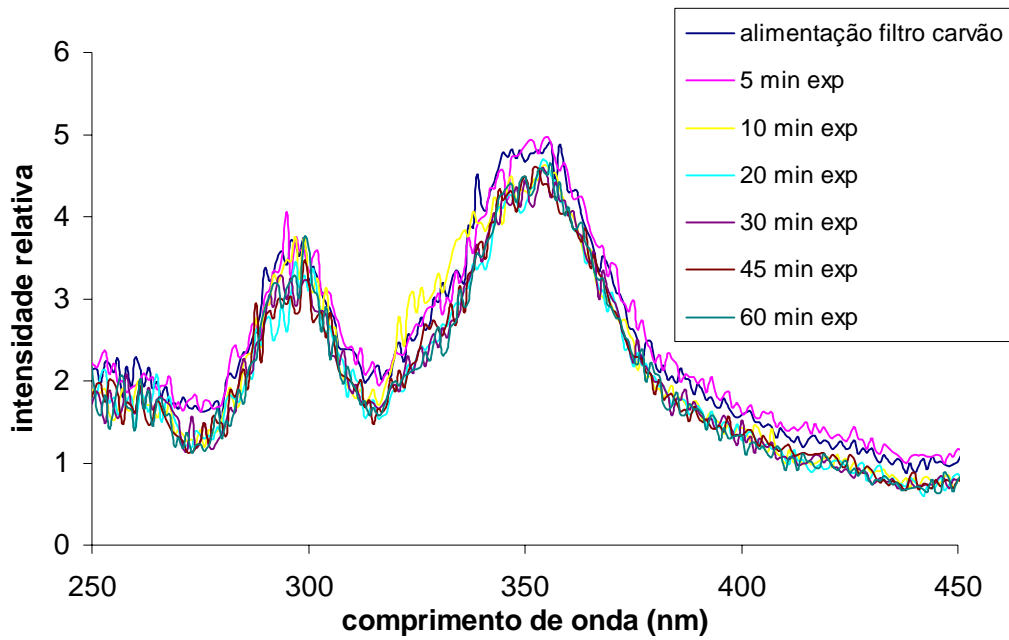


Figura 27. Espectros de fluorescência do efluente de alimentação do filtro de carvão sob efeito térmico da lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor.

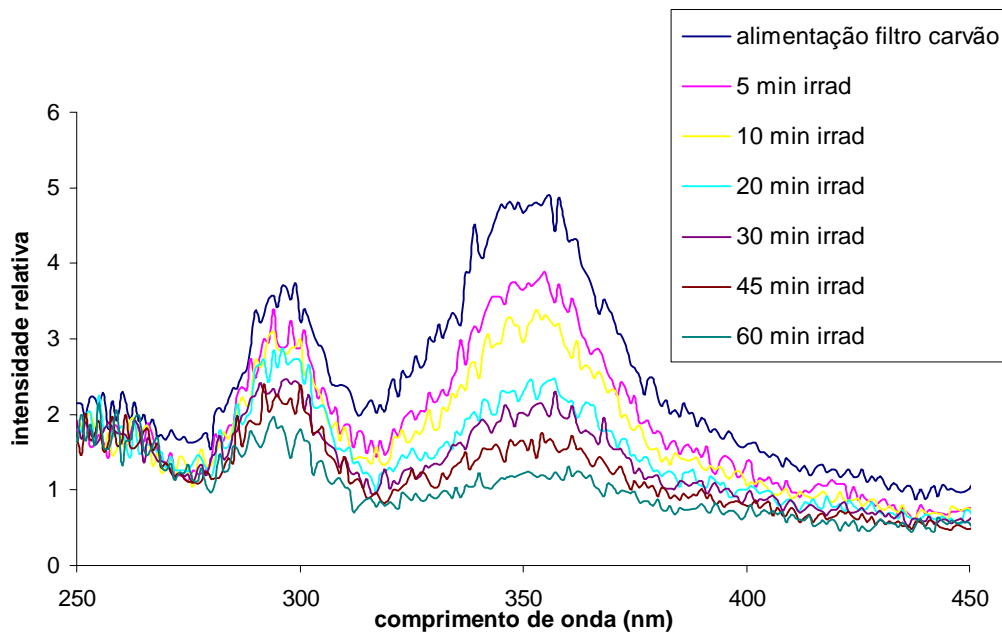


Figura 28. Espectros de fluorescência do efluente de alimentação do filtro de carvão sob irradiação da lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo.

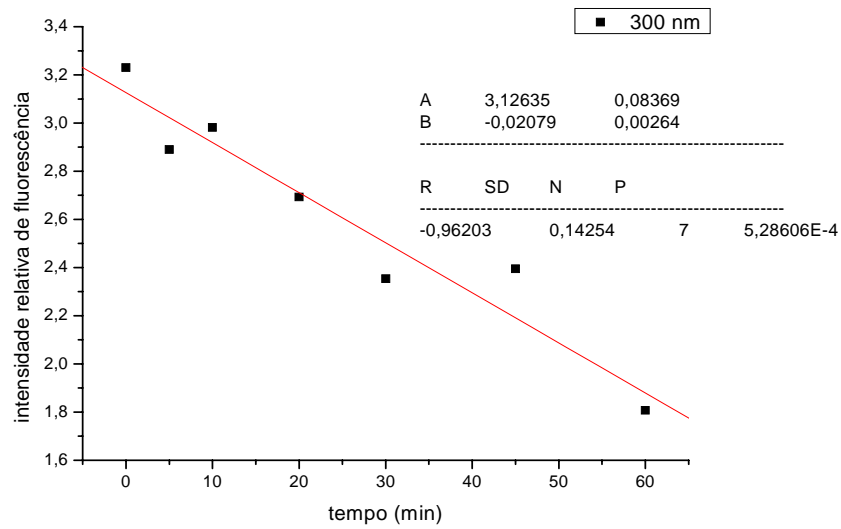


Figura 29. Cinética de degradação de aromáticos (300 nm) no efluente de alimentação do filtro de carvão irradiado sob lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo.

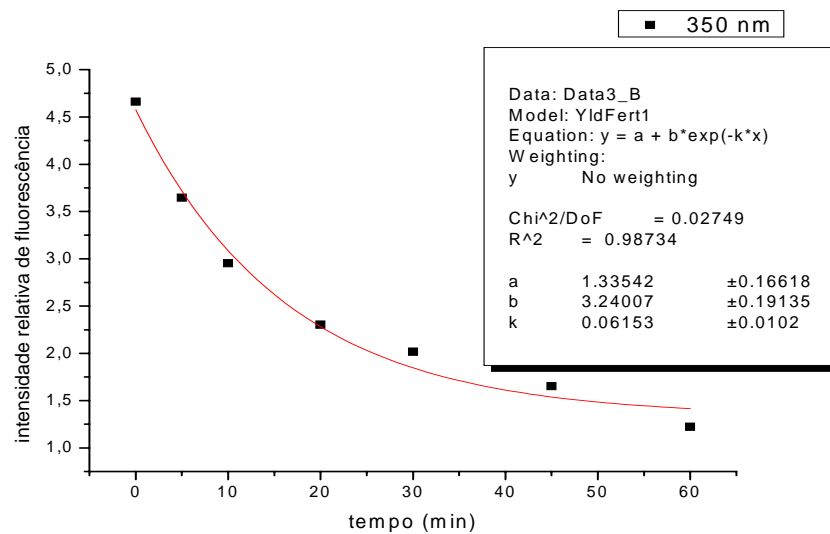


Figura 30. Cinética de degradação de aromáticos (350 nm) no efluente de alimentação do filtro de carvão irradiado sob lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo.

Avaliando a ação do peróxido de hidrogênio (20 µL) e o efeito térmico no tratamento do efluente antes da filtração em carvão, observou-se através dos espectros de fluorescência que o processo oxidativo ocorre durante os cinco primeiros minutos de reação

(Figura 31). O H_2O_2 mostrou-se ligeiramente seletivo na degradação de monoaromáticos com máximo de fluorescência a 300 nm.

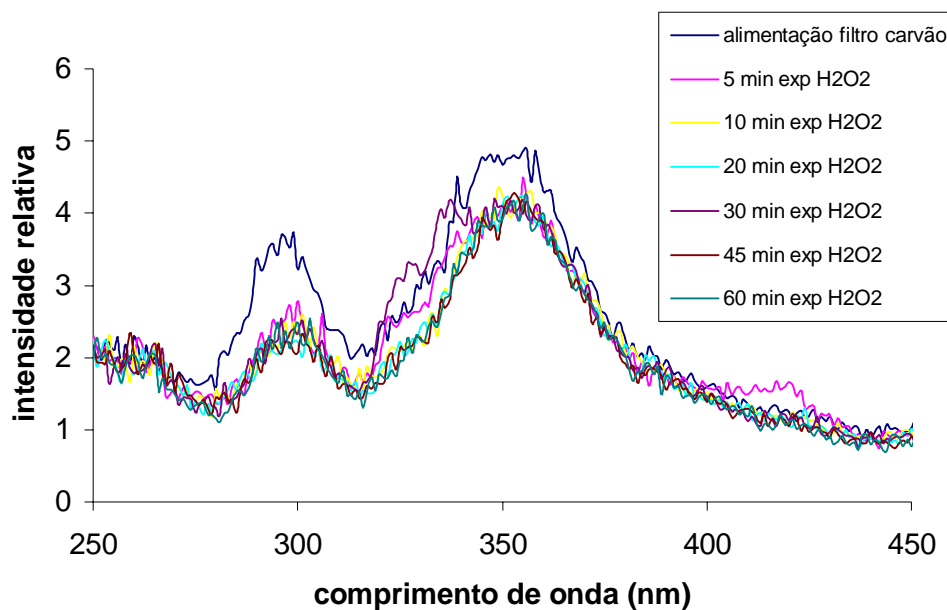


Figura 31. Espectros de fluorescência do efluente de alimentação do filtro de carvão sob efeito térmico da lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo e adição de H_2O_2 .

A ação fotoquímica da lâmpada, em sinergia com a ação oxidante do peróxido de hidrogênio (20 μL), eliminou a fluorescência do efluente nos primeiros 10 minutos de reação (Figura 32). Após cinco minutos de tratamento, a redução de fluorescência correspondeu a 49 % da área integrada do espectro e, em dez minutos, a degradação foi total.

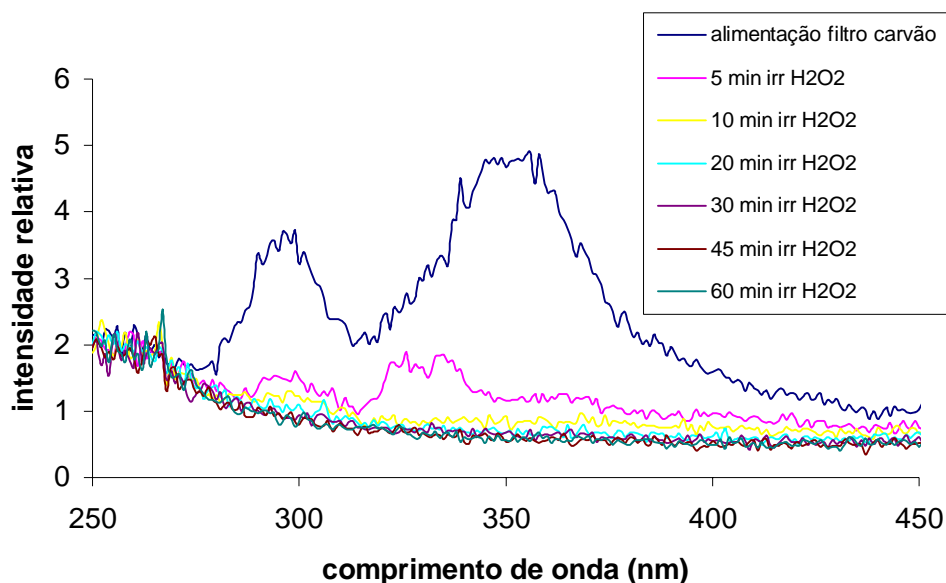


Figura 32. Espectros de fluorescência do efluente de alimentação do filtro de carvão sob irradiação com lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo e adição de H_2O_2 .

Segundo Miller e Olejnik (2001), há três principais rotas para iniciar a degradação de aromáticos dissolvidos em água sob influencia de radiação UV. A primeira através de um radical catiônico e outras duas com a participação do oxigênio: via oxigênio singlete e via radical hidroxila formado em reações a partir do ânion superóxido ($O_2^{\cdot-}$). Um fóton absorvido por uma molécula de HPA causa sua excitação. Esta molécula pode voltar ao seu estado fundamental, dissipando energia através de conversão interna, fluorescência, cruzamento intersistema, fosforescência e também por transferência de energia a outras moléculas, por exemplo, ao oxigênio, resultando em oxigênio singlete. Os HPAs são conhecidos como bons sensibilizadores para a formação de oxigênio singlete. O oxigênio singlete pode atacar a molécula de HPA no estado fundamental, que resulta principalmente na formação de peróxidos (endoperóxidos) e hidroperóxidos, e estes compostos iniciam reações radicalares.

3.2.2.2 Efluente após filtração em carvão

O efluente permeado (saída) do filtro de carvão apresentou fluorescência pouco representativa. Os espectros de fluorescência registraram a presença de compostos

monoaromáticos com fluorescência em torno de 300 nm e poliaromáticos ou compostos oxigenados em torno de 330 nm.

A filtração em carvão ativado granular mostrou-se eficiente na retenção de aromáticos. O efeito térmico (29 ± 1 °C) e a radiação proveniente da lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor, assim como a ação térmica e o efeito do peróxido de hidrogênio sobre o efluente filtrado, contribuíram parcialmente para a eliminação de aromáticos no efluente (Figuras 33, 34 e 35). Porém, a ação da radiação da lâmpada sem invólucro protetor externo em sinergia com o peróxido de hidrogênio (20 μ L) promoveu completa degradação de traços de aromáticos detectados no efluente após a filtração em carvão ativado granular (Figura 36).

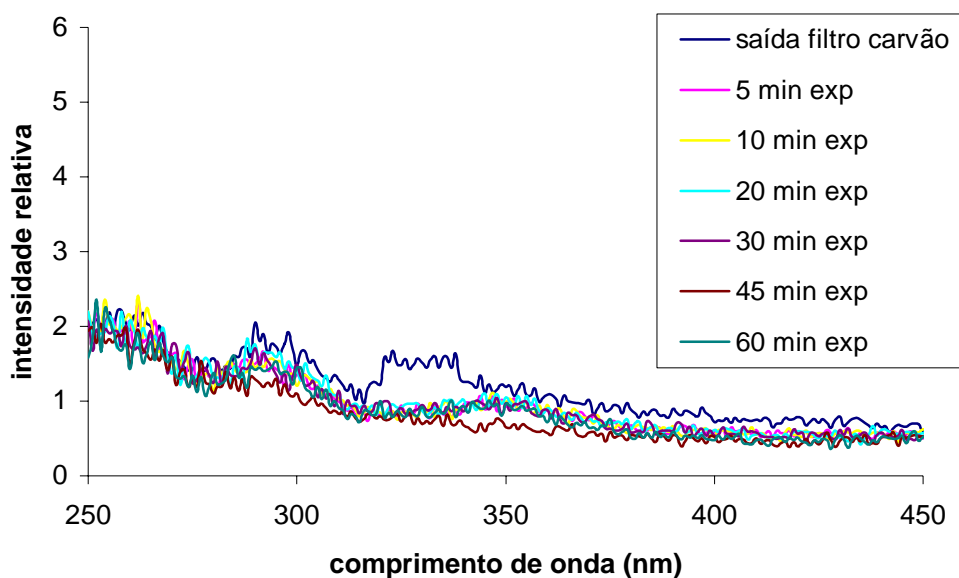


Figura 33. Espectros de fluorescência do efluente filtrado em carvão sob efeito térmico da lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo.

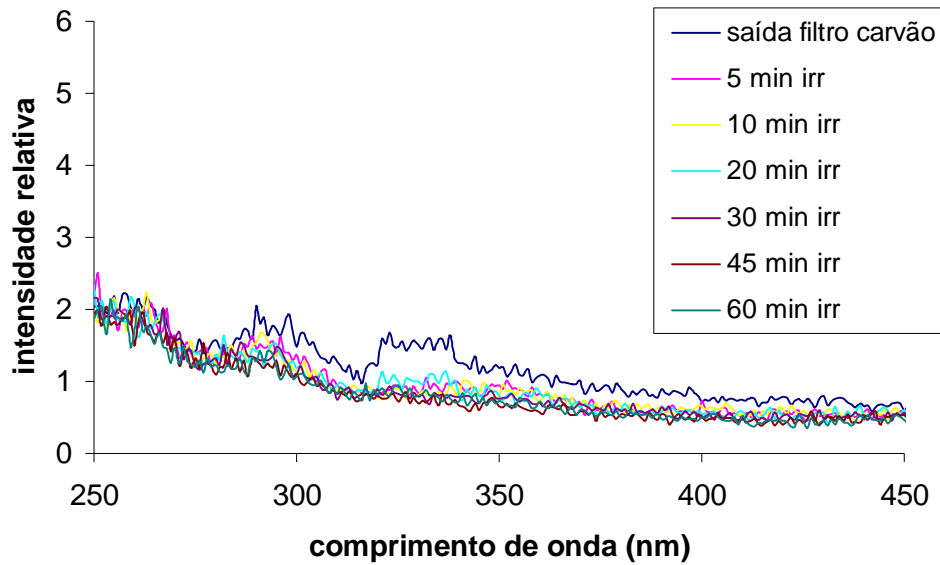


Figura 34. Espectros de fluorescência do efluente filtrado em carvão sob radiação da lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo.

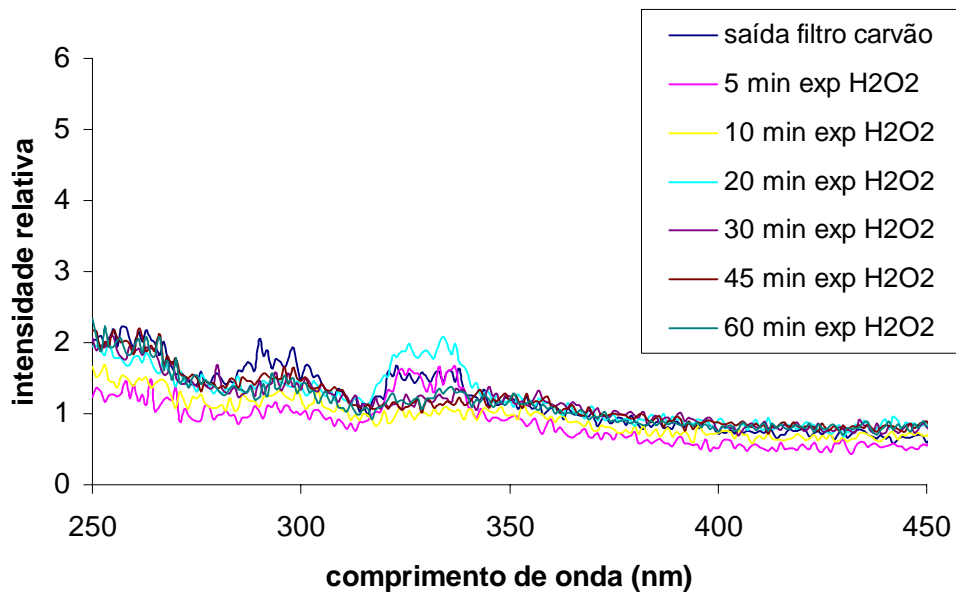


Figura 35. Espectros de fluorescência do efluente filtrado em carvão sob efeito térmico da lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo e adição de H₂O₂.

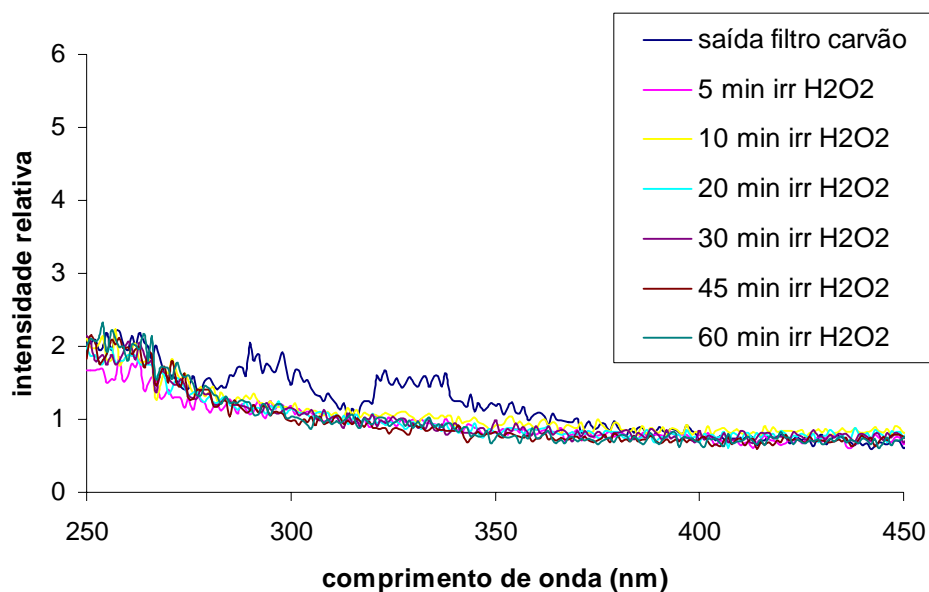


Figura 36. Espectros de fluorescência do efluente filtrado em carvão sob radiação da lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo e adição de H_2O_2 .

A Tabela 8 apresenta os parâmetros físico-químicos determinados para o efluente na entrada e na saída do filtro de carvão, antes e após o tratamento fotoquímico. Notou-se uma diminuição no valor de pH para os efluentes após irradiação de uma hora. Esse fato pode ser atribuído à formação de compostos intermediários ácidos (POULOPOULOS et al., 2006) durante o processo de degradação, como por exemplo, ácido benzóico (MALLAKIN et al., 2000). O teor de oxigênio dissolvido (OD) no efluente aumentou consideravelmente após o tratamento.

TABELA 8 - Parâmetros físico-químicos no efluente da entrada e da saída do filtro de carvão após tratamento fotoquímico com lâmpada a vapor de mercúrio sem o invólucro protetor externo.

	pH	OD (mg/L)	Ação térmica		Irradiação	
			pH	OD (mg/L)	pH	OD (mg/L)
Efluente entrada	6,25	6,20	6,00	6,82	5,00	6,72
			c/ H_2O_2	5,34	6,57	3,82
Efluente saída	7,47	2,30	7,55	6,20	7,42	5,83
			c/ H_2O_2	7,42	5,96	7,25

3.3 QUANTIFICAÇÃO DE HPA E BTEX NO EFLUENTE

A Figura 37 apresenta os espectros de fluorescência do efluente na entrada e na saída do filtro de carvão.

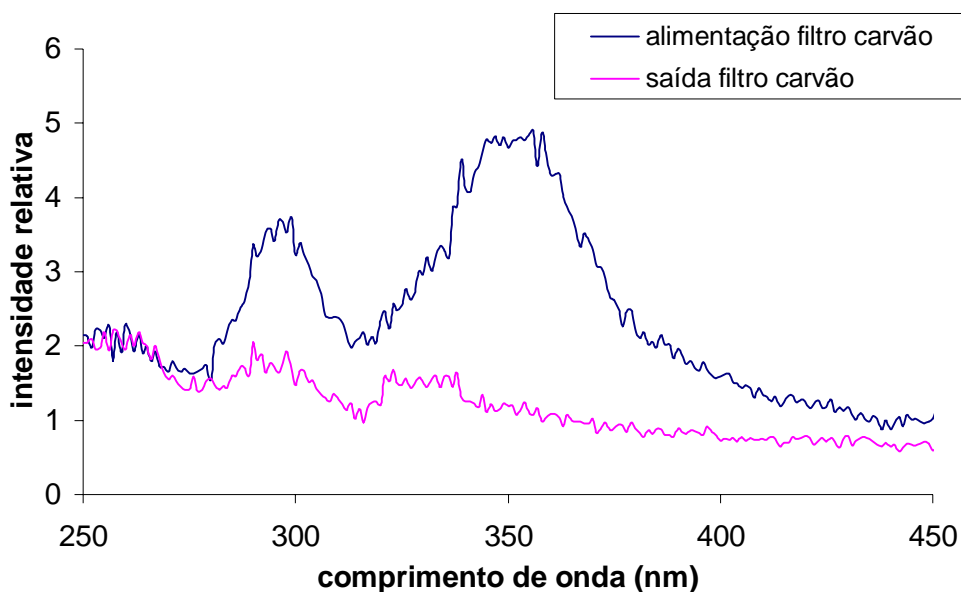


Figura 37. Espectros de fluorescência do efluente na entrada e na saída do filtro de carvão.

No efluente de entrada e da saída do filtro de carvão foram detectados tolueno, etilbenzeno e xilenos, em concentrações da ordem de ppb (Tabela 9).

TABELA 9 - Concentração de BTEX no efluentes de entrada e saída do filtro de carvão.

Composto	Entrada do filtro de carvão (ppb)	Saída do filtro de carvão (ppb)
Benzeno	n.d.	n.d.
Tolueno	75	86
Etilbenzeno	126	153
Xilenos	85	98

n.d. = não detectado

No efluente de entrada do filtro de carvão foram detectados três HPAs: pireno, benzo(a)antraceno e benzo(a)pireno, em concentrações variando entre 9 e 61 ppb

(Tabela 10). No efluente coletado na saída do filtro de carvão foram detectados pireno, benzo(a)antraceno e benzo(a)pireno, em concentrações variando de 14 a 93 ppb.

Ao contrário do esperado, ocorreu aumento na concentração de BTEX e HPAs no efluente após filtração em carvão. Isto pode ter ocorrido devido à saturação do carvão durante o processo de filtração do efluente e ao processo de dessorção destes aromáticos do carvão com transferência para o efluente.

TABELA 10 - Concentração de HPA encontrada no efluente de entrada e saída do filtro de carvão.

Composto	Entrada filtro de carvão (ppb)	Saída do filtro de carvão (ppb)
Naftaleno	n.d.*	n.d.*
Acenaftileno	n.d.*	n.d.*
Acenafteno	n.d.*	n.d.*
Fluoreno	n.d.*	n.d.*
Fenantreno	n.d.*	n.d.*
Antraceno	n.d.*	n.d.*
Fluoranteno	n.d.*	n.d.*
Pireno	9	14
Benzo(a)antraceno	33	47
Criseno	n.d.*	n.d.*
Benzo(k)fluoranteno	n.d.*	n.d.*
Benzo(b)fluoranteno	n.d.*	n.d.*
Benzo(a)pireno	61	93
Benzo(g,h,i)perileno	n.d.*	n.d.*
Indeno(1,2,3-CD)pireno	n.d.*	n.d.*
Dibenzo(a,h)antraceno	n.d.*	n.d.*

* nd = não detectado

3.4 TRATAMENTO DA CORRENTE DE RECUPERAÇÃO DO CARVÃO

A corrente de vapor d'água utilizada na recuperação do carvão foi recolhida na forma condensada na saída do filtro para monitorar a carga orgânica dessorvida do carvão. Medidas de carbono orgânico total (COT) foram realizadas a partir de alíquotas da corrente,

recolhidas automaticamente em intervalos de 30 ou 60 minutos durante 24 horas em cada etapa de limpeza do filtro de carvão (Figura 38).

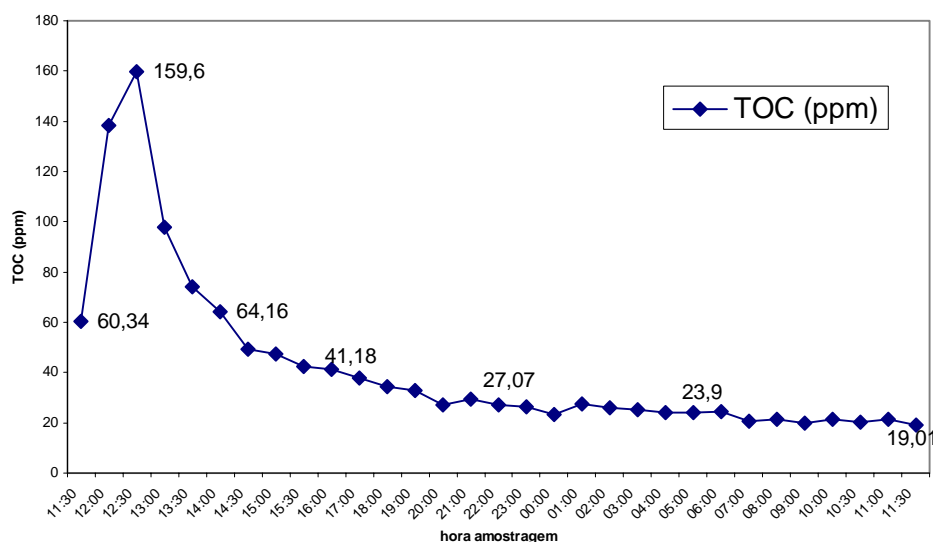


Figura 38. Variação na concentração de carbono orgânico total (COT) durante 24 horas de amostragem no condensado.

A Tabela 11 apresenta os parâmetros físico-químicos determinados na corrente de recuperação do carvão. O baixo pH determinado no condensado decorre da dessorção de compostos ácidos do carvão. O valor determinado para carbono orgânico total (COT) também foi decorrente da dessorção de compostos orgânicos do carvão para a corrente de recuperação do carvão.

TABELA 11 - Parâmetros físico-químicos* obtidos no condensado proveniente da recuperação do carvão.

Análises	pH	Amônia	COT	Condutividade	DQO	OD
		mg/L	ppm	mS/cm	ppm	mg O ₂ /L
Condensado	5,04	4,46	44,29	0,037	161,67	4,30

*Valores obtidos a partir do volume de condensado recolhido num período de 24 horas.

O espectro de fluorescência do condensado indicou a presença de aromáticos com emissão de 280 nm a 400 nm. O efeito térmico (30 °C) da radiação da lâmpada a vapor de mercúrio sem o invólucro protetor externo sobre os aromáticos do

condensado não alterou a fluorescência correspondente a hidrocarbonetos monoaromáticos, em torno de 290 nm. Porém, observou-se um aumento de fluorescência na região em torno de 330 nm, representativa de derivados oxigenados (Figura 39).

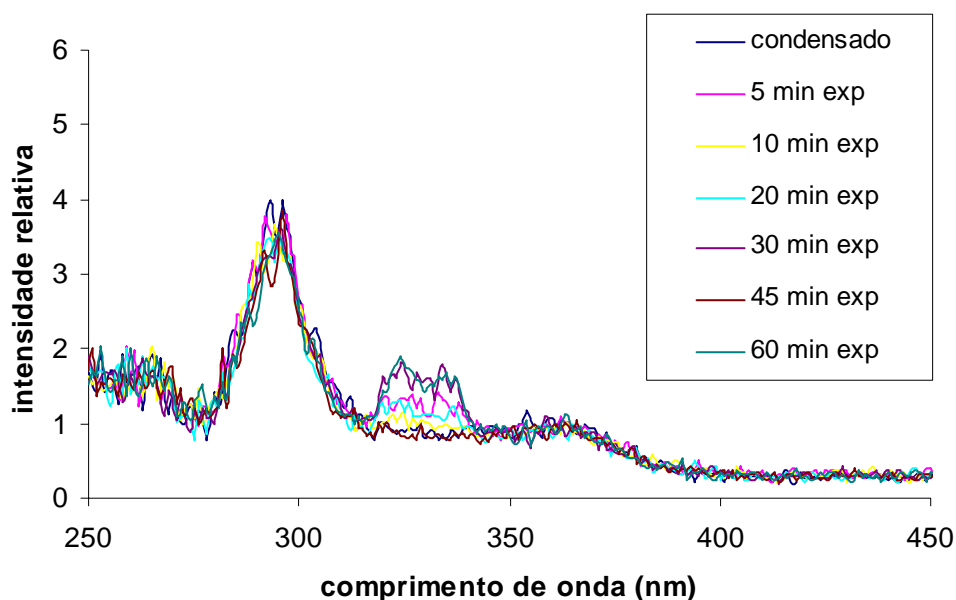


Figura 39. Espectros de fluorescência da corrente do condensado sob efeito térmico da lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo.

Analisando o efeito da radiação da lâmpada sobre o condensado (Figura 40), não foi detectada alteração significativa na fluorescência desta corrente durante uma hora de monitoramento.

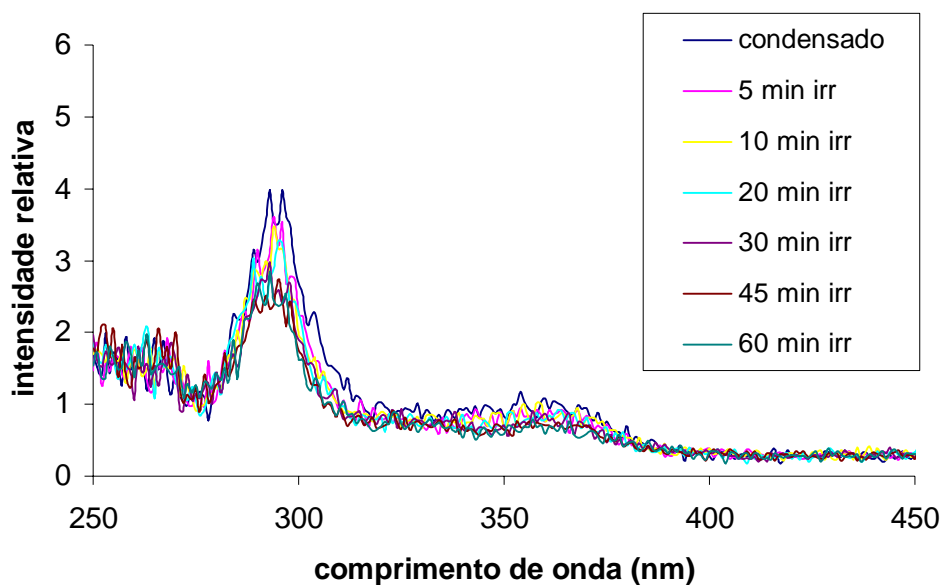


Figura 40. Espectros de fluorescência do condensado sob radiação da lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro externo.

Na Figura 41 encontram-se os espectros de fluorescência do condensado sob efeito térmico (28 °C) da lâmpada durante 60 minutos e adição de 20 μL de peróxido de hidrogênio, reduzindo em 55 % a intensidade de fluorescência correspondente a monoaromáticos em apenas 5 minutos. Por outro lado, a ação da radiação em sinergia com o peróxido de hidrogênio contribuiu para a degradação completa de aromáticos presentes no condensado, como pode ser observado nos espectros de fluorescência na figura 42.

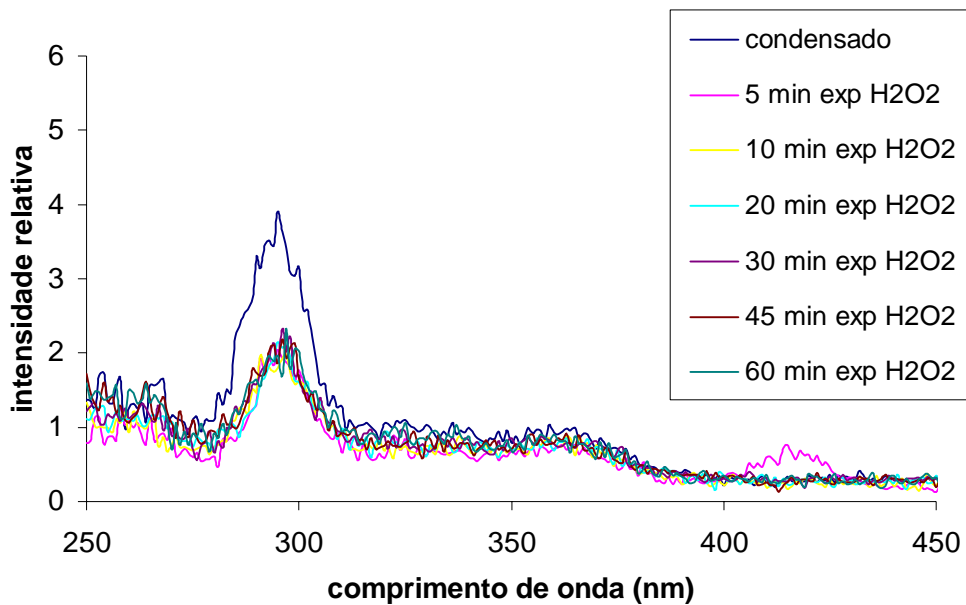


Figura 41. Espectros de fluorescência do condensado sob efeito térmico da lâmpada a vapor de mercúrio sem envólucro externo e adição de H_2O_2 .

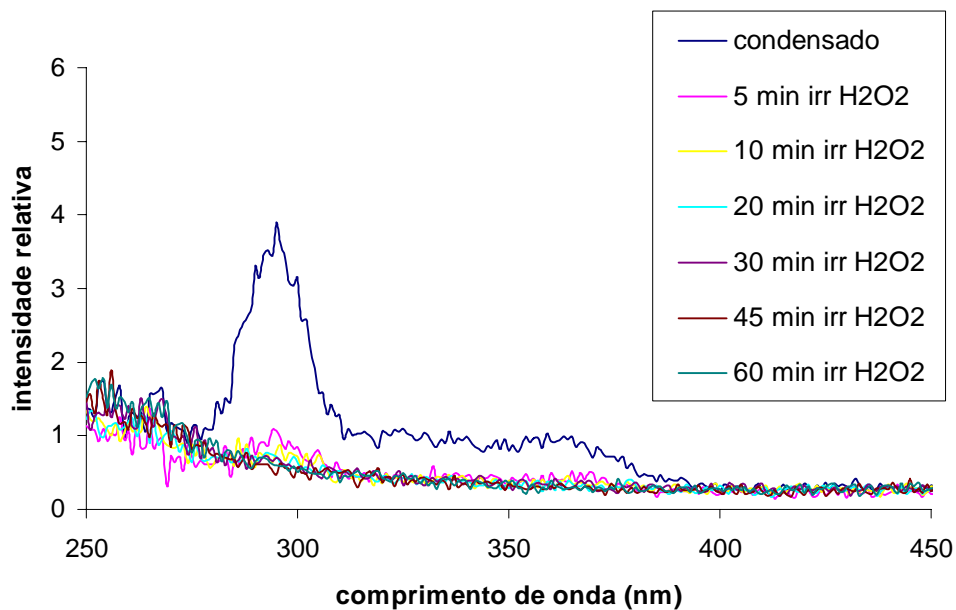


Figura 42. Espectros de fluorescência do condensado irradiado sob lâmpada a vapor de mercúrio e adição de H_2O_2 .

A corrente de recuperação do carvão (condensado) apresentou-se mais ácida ($pH = 5,04$) antes do tratamento fotoquímico (Tabela 12). A diminuição no valor do pH ocorreu de maneira significativa na amostra irradiada com adição de H_2O_2 . Isto pode ocorrer

devido à formação de compostos ácidos durante o tratamento fotoquímico, que originando, por exemplo, ácido benzóico e ácido fitálico (MALLAKIN, et al., 2000), podem contribuir para baixar os valores de pH no meio aquoso..

TABELA 12 - Parâmetros físico-químicos da corrente de recuperação do carvão após tratamento com lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo.

	pH	OD (mg/L)	Ação térmica		Irradiação	
			pH	OD (mg/L)	pH	OD (mg/L)
Condensado	5,04	4,3	6,20	6,55	5,75	6,05
			c/ H ₂ O ₂	5,98	6,44	3,88

3.5 QUANTIFICAÇÃO DE HPA E BTEX NA CORRENTE DE RECUPERAÇÃO DO CARVÃO

No condensado recolhido durante recuperação do carvão, foram detectados monoaromáticos como tolueno e etilbenzeno (Tabela 13). Os xilenos, inicialmente presentes no efluente e depois retidos no carvão, não foram dessorvidos durante o processo de limpeza do filtro ou foram totalmente removidos e arrastados pelo efluente durante a filtração, considerando que a quantidade relativa de monoaromáticos encontrados no efluente após filtração em carvão foi maior que no condensado. Em se tratando de etilbenzeno, a concentração também é maior no efluente antes da filtração. Foram quantificados os seguintes HPAs: naftaleno, pireno, benzo(a)antraceno e benzo(a)pireno (Tabela 14). Os HPAs com 4 e 5 anéis também foram detectados no efluente em concentrações maiores do que aquelas detectadas no condensado. O naftaleno, não detectado no efluente, pode ter sido totalmente ou parcialmente removido pela passagem de vapor d'água no filtro de carvão; certamente por se tratar de um poliaromático de baixo peso molecular pode ser mais facilmente dessorvido da superfície do carvão. Pode-se considerar que a capacidade do adsorvente em adsorver o naftaleno foi maior do que os demais HPAs, sendo que o diaromático não foi detectado no efluente, provavelmente por encontrar-se em quantidades abaixo do limite de detecção e quantificação.

TABELA 13 - Concentração de BTEX na corrente de recuperação do carvão.

Composto	Concentração (ppb)
Benzeno	n.d.*
Tolueno	78
Etilbenzeno	61
Xilenos	n.d.*

* n.d. = não detectado

TABELA 14 - Concentração de HPA na corrente de recuperação do carvão.

Composto	Concentração (ppb)
Naftaleno	87
Acenaftileno	n.d.*
Acenafteno	n.d.*
Fluoreno	n.d.*
Fenantreno	n.d.*
Antraceno	n.d.*
Fluoranteno	n.d.*
Pireno	12
Benzo(a)antraceno	38
Criseno	n.d.*
Benzo(k)fluoranteno	n.d.*
Benzo(b)fluoranteno	n.d.*
Benzo(a)pireno	70
Benzo(g,h,i)perileno	n.d.*
Indeno(1,2,3-CD)pireno	n.d.*
Dibenzo(a,h)antraceno	n.d.*

* n.d. = não detectado

3.6 ADSORÇÃO DE TOLUENO E NAFTALENO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR

Na Figura 43 pode-se observar os espectros de absorção do tolueno nas diferentes concentrações em solução aquosa. A adsorção deste monoaromático no carvão foi

verificada pela ausência da banda de absorção monitorada a 260 nm após 30 minutos de contato sob agitação mecânica com 0,10 g do adsorvente (Figura 44).

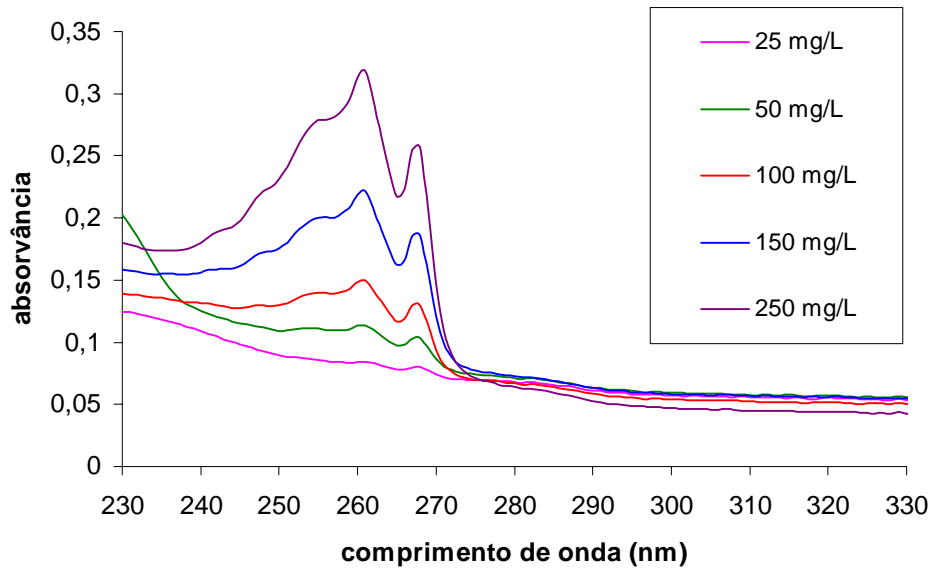


Figura 43. Espectros de absorção do tolueno em solução aquosa.

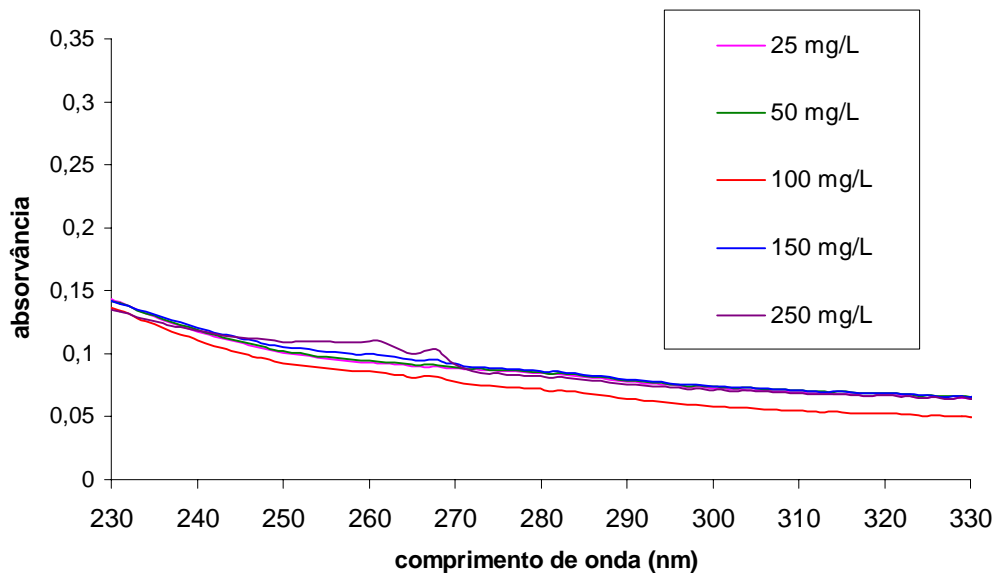


Figura 44. Espectros de absorção do tolueno em solução aquosa após tratamento com carvão.

Foi feita uma curva de calibração utilizando a absorvância de tolueno em 260 nm, a partir de soluções padrões para determinar a concentração de tolueno residual em

solução após o tratamento com carvão. A massa de tolueno removida da solução aquosa ou massa de tolueno adsorvida no carvão foi calculada através da equação abaixo (Equação 15):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (15)$$

Onde:

q_e = massa de tolueno adsorvida (mg/g)

C_o = concentração inicial de tolueno em solução (mg/L)

C_e = concentração de tolueno em solução após o processo de adsorção (mg/L)

V = volume da solução (L)

m = massa de adsorvente (carvão) (g)

Na Tabela 15 encontram-se os valores da massa (mg) de tolueno adsorvida no carvão (g). A concentração residual do tolueno em solução aquosa após contato com carvão foi muito baixa ou desprezível. A perda de tolueno por evaporação foi controlada durante todo o experimento, selando-se os frascos com *parafilm* e PVC.

TABELA 15 – Parâmetros determinados e calculados para adsorção de tolueno em carvão.

C_o (mg/L).	Massa de tolueno em solução (mg)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	Massa de tolueno residual (mg)
25	1,25	5,2	9,9	0,26
50	2,5	5,3	22,3	0,27
100	5,0	4,7	47,6	0,24
150	7,5	5,7	72,1	0,29
250	12,5	6,4	121,8	0,32
500	25,0	6,7	246,6	0,34

A remoção de tolueno do meio aquoso pelo adsorvente foi independente da concentração deste aromático em solução, considerando o modelo experimental proposto neste trabalho. As concentrações de tolueno em solução aquosa, estiveram entre 5,2 e 6,7 mg/L após contato com 0,10 g de carvão.

Na Figura 45, pode-se observar a diminuição na intensidade de fluorescência do tolueno em solução aquosa após adsorção do aromático em carvão. A área integrada de fluorescência correspondente ao tolueno foi reduzida a 22 %. Outros experimentos, aumentando a quantidade de carvão ou reduzindo as concentrações de tolueno, seriam interessantes para investigar o ponto de saturação do carvão.

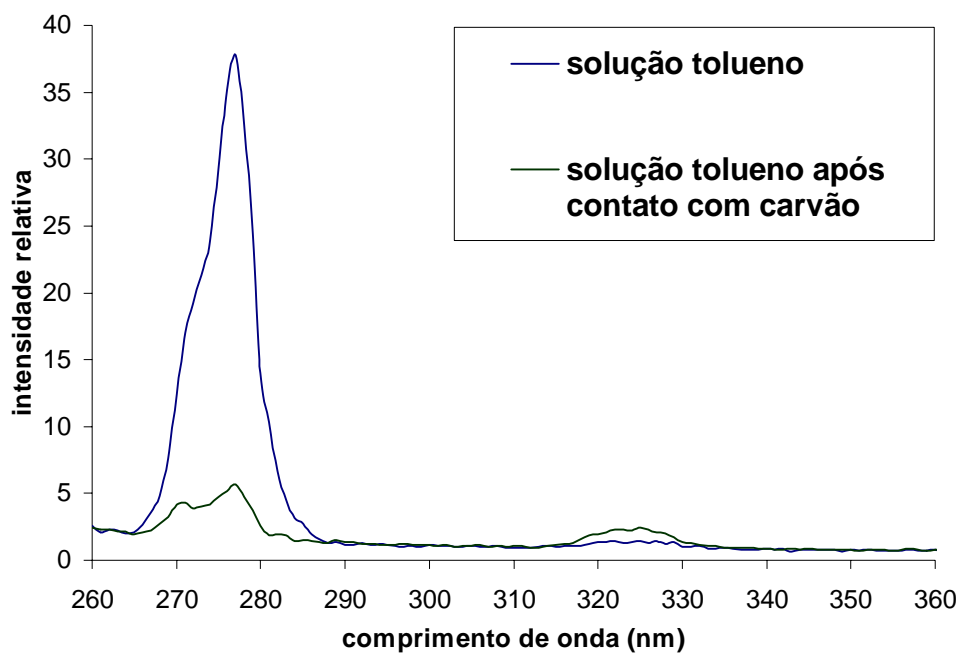


Figura 45. Espectros de fluorescência do tolueno em solução aquosa, antes e após contato com carvão. Tempo de contato: 30 minutos; agitação mecânica: 200 rpm; massa de adsorvente: 0,1 g.

Os espectros de absorção do naftaleno em solução aquosa foram indicativos da adsorção deste poliaromático no carvão (Figura 46). A concentração de naftaleno em solução aquosa foi monitorada através da absorvância em 220 nm, que foi sendo reduzida no meio aquoso em função do tempo de contato com o adsorvente. A saturação do carvão parece ter ocorrido entre 25 e 35 minutos. A constante de velocidade observada (k_{obs}) para a remoção do HPA da solução aquosa ou adsorção no carvão foi de $9,18 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ com cinética de pseudoprimeira ordem (Figura 47).

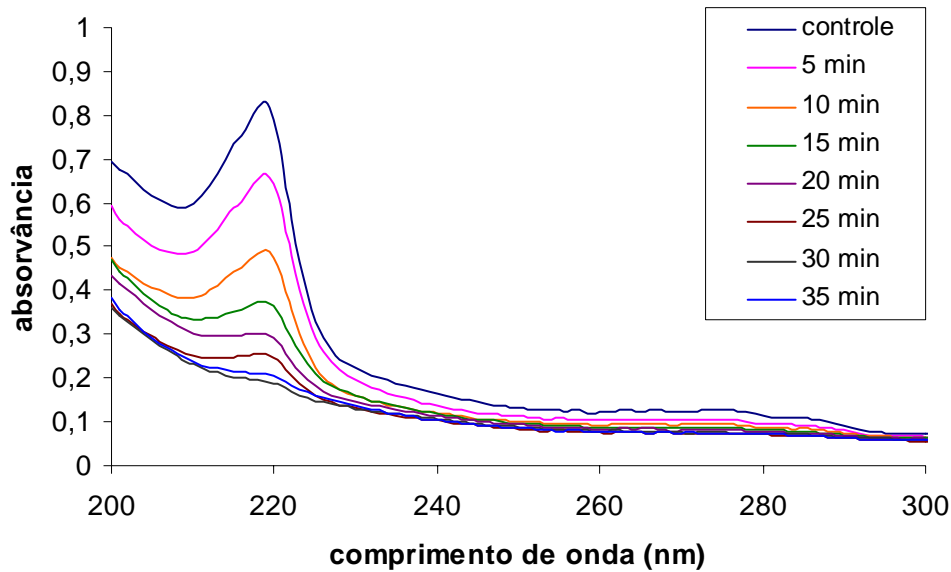


Figura 46. Espectros de absorvância do naftaleno em solução aquosa após contato com carvão.

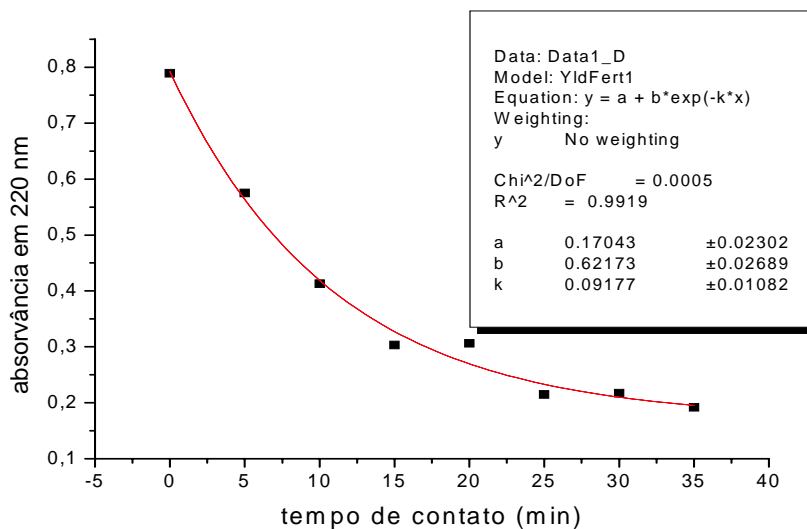


Figura 47. Cinética de remoção do naftaleno da solução aquosa em função do tempo de contato com o adsorvente. Concentração inicial: 12,5 mg/L; massa de carvão:0,09 g.

Segundo Snoeyink e Weber (1967), pode-se tomar como base para entendimento da estrutura do carvão ativado, a estrutura do carbono grafite. Esta estrutura é composta de um sistema infinito de camadas de hexágonos fundidos. Os anéis aromáticos condensados nos cristais de grafite fornecem propriedades hidrofóbicas à superfície do microporo do carvão ativado (Figura 48). Assim, nota-se que cada anel aromático possui um

orbital eletrônico π acima e abaixo do plano dos seis átomos de carbono (MORRISON e BOYD, 1996). Quando uma molécula de aromático é adsorvida ao carvão, seus elétrons π da estrutura do anel interagem com os elétrons π do carvão. Em outras palavras, a adsorção é resultado da interação (ou sobreposição) de dois orbitais eletrônicos π . Os anéis aromáticos do composto adsorvido estão diretamente em contato com o anel aromático da superfície do carvão ativado (FURUYA et al., 1997).

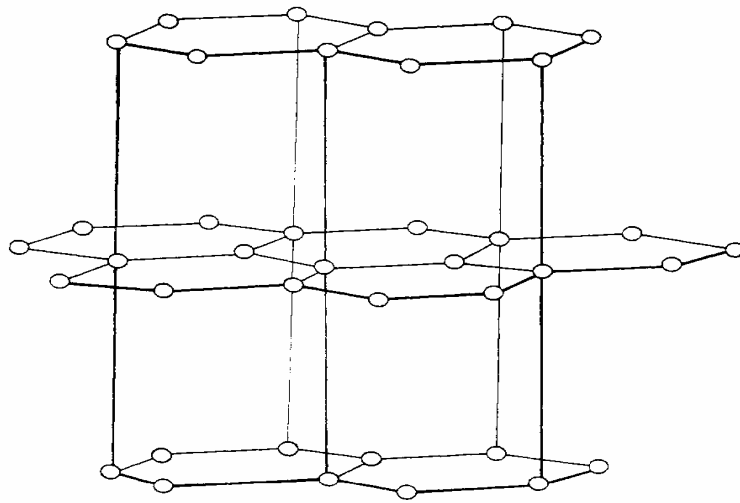


Figura 48. Arranjo dos átomos de carbono no cristal de grafite (SNOEYINK e WEBER, 1967).

CONCLUSÕES

A espectroscopia de fluorescência *synchronous* indicou a presença de compostos do tipo mono e poliaromáticos ou derivados polares em água residual e no efluente de refinaria de petróleo.

A irradiação e a ação térmica do Sol ou da lâmpada a vapor de mercúrio não promoveram a degradação ou contribuiu parcialmente para a remoção de compostos orgânicos aromáticos da água residual.

A ação sinérgica da luz natural ou artificial com peróxido de hidrogênio diminuiu ou eliminou a fluorescência em água residual com cinética de pseudo-primeira ordem. No caso da luz solar, a constante de velocidade observada (k_{obs}) para degradação a 295 nm (monoaromáticos) foi de $8,17 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e a 350 nm (polares e/ou poliaromáticos) foi de $16,11 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. No caso da lâmpada, a k_{obs} em 295 nm foi de $7,25 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e a 350 nm foi de $2,30 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. A luz solar degradou mais rapidamente os compostos aromáticos em água residual do que a irradiação com lâmpada, e a reação de degradação sob luz solar foi mais rápida para compostos aromáticos com emissão em 350 nm.

Durante o tratamento dos efluentes, a ação térmica da lâmpada a vapor de mercúrio sem invólucro protetor externo não alterou a fluorescência dos aromáticos. A radiação proveniente desta lâmpada, durante 60 minutos, diminuiu de maneira significativa a fluorescência no antes da filtração em carvão, ficando próxima de 58 %. Porém, a ação sinérgica da luz artificial e do agente oxidante foi capaz de reduzir a fluorescência em 49 % durante cinco minutos, promovendo degradação total de aromáticos após dez minutos de tratamento. A ação conjunta do agente oxidante e da lâmpada também eliminou a fluorescência de traços de aromáticos ainda presentes no efluente após filtração em carvão. Tanto para o efluente antes da filtração como para o efluente após filtração em carvão, houve diminuição no valor de pH. O teor de oxigênio dissolvido, nos dois casos, aumentou consideravelmente.

No condensado, a ação térmica da lâmpada em sinergia ao agente oxidante, diminuiu 55 % da fluorescência de monoaromáticos. Porém, a ação sinérgica do peróxido de hidrogênio com a radiação da lâmpada promoveu degradação completa de todos os aromáticos em apenas dez minutos de tratamento. O tratamento fotoquímico do condensado com adição de H_2O_2 provocou diminuição no valor de pH. Um aumento no teor de oxigênio dissolvido foi observado tanto para o tratamento térmico com a adição de H_2O_2 como para o tratamento fotoquímico com adição do oxidante.

A adsorção de tolueno em carvão foi independente da concentração do aromático em solução aquosa. As concentrações de tolueno ficaram entre 5,2 e 6,7 mg/L após contato com o carvão. A concentração de naftaleno no efluente está abaixo do limite de quantificação pelos métodos analíticos convencionais. O processo de adsorção deste poliaromático no carvão a partir de solução aquosa foi em função do tempo de contato com o adsorvente, apresentando cinética de pseudoprimeira ordem com k_{obs} igual a $9,18 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMIRI, S. A.; BOLTON, R. J. **Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water.** *Wat. Res.*, v. 37, p.787 – 798, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 3922: Standard practice for estimating the operating performance of granular activated carbon for removal of soluble pollutants from water.** Philadelphia, 1989. 3p.

BARROS Jr., L. M.; MACEDO, G. R.; NETTO, W. S.; BEZERRA, M. S. **Remoção de fenol de efluentes de refinarias de petróleo.** In: 2º Congresso Brasileiro de P & D em petróleo & gás, 2004, Rio de Janeiro. **Anais.** Disponível em:<http://www.ie.ufrj.br/2pdpetro/pdfs/2PDPetro_6174_p_e_d_laerte.PDF>. Acesso em: 22 maio 2005.

BEDDING, N. D.; TAYLOR, P. N.; LESTER, J. N. **Physicochemical behaviour of polynuclear aromatic hydrocarbons in primary sedimentation II: Pilot scale studies.** *Environ.Technol.*, v. 16, p. 813 - 826, 1995.

BELTRÁN, F. J.; GONZÁLEZ, M.; GONZÁLEZ, J. F. **Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide.** *Wat. Res.*, v.31, p. 2405 – 2414, 1997.

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R. **O uso de radiação ultravioleta para o pré – tratamento de amostras em análise inorgânica.** *Quim. Nova*, v. 26, n. 6, p. 913 – 921, 2003.

CONSIDINE, R.; DENOYEL, R. PENDLETON, P. SCHUMANN, R.; WONG, S. **The influence of surface chemistry on activated carbon adsorption of 2-methylisoborneol from aqueous solution.** *Colloids Surf., A*, v. 169, p. 271 – 280, 2001.

COSTA, A. F. **Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (pahs): 1-hidroxipireno urinário.** 2001. 98 p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Centro de Estudos de Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana da Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro.

COSTA, A. J. M. P. **Estudo de tratabilidade de água residuária sintética simulando despejo líquido de coquearias.** 1999. 207p Tese (Doutorado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Universidade de São Paulo, São Paulo.

CPTEC/INPE. O espectro solar.

Disponível em: <<http://www.cptec.inpe.br/satelite/metsat/pesquisa/radsat/radsol.htm>>. Acesso em: 22 out. 2005.

DAMATO, M. **Estudo da influência do nível de tratamento de efluentes de refinaria de petróleo na sua toxicidade, empregando diferentes espécies indicadoras.**1997. 336p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Universidade de São Paulo, São Paulo.

DEROSA, M. C.; CRUTCHLEY, R. J. **Photosensitized singlet oxygen and its applications.** *Coord. Chem. Rev.*, v. 233 – 234, p. 351 – 371, 2002.

DIAS, C. C. **As lâmpadas e a física.** Um pouco sobre a história e do funcionamento básico das lâmpadas Disponível em: <<http://www.mundofisico.joinville.udesc.br/index.php?idSecao=1&idSubSecao=&idTexto=2>> Acesso em 7/9/2005.

EMPALUX. Lâmpada a vapor de sódio e mercúrio. Disponível em: <<http://www.empalux.com.br>>. Acessado em: 27 abr. 2005.

EPA METHOD 3510C. Separatory funnel liquid-liquid extraction. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/test/pdfs/3510c/pdf>>. Acessado em 15 jun. 2005.

EPA METHOD 8100. Polynuclear aromatic hydrocarbons. Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/8100.pdf>. Acessado em 15 jun. 2005.

FANG, C. S.; LIN, J. H. **Air stripping for treatment of produced water.** *J. Petr. Tech*, v. 40, n. 5, p. 619 - 624, 1988.

FURUYA, E. G.; CHANG, H. T.; MIURA, Y.; NOLL, K. E. **A fundamental analysis of the isotherm for adsorption of phenolic compounds on activated carbon.** *Sep. Purif. Technol.* v. 11, p. 69 – 79, 1997.

GOLIMOWSKI, J.; GOLIMOSKA, K. **UV – photooxidation as pretreatment step in organic analysis of environmental samples.** *Ana. Chim. Acta*, v. 325, p. 111 – 153, 1996.

GRIMM, A. M. **Meteorologia Básica – Notas de Aula.** Radiação Solar Incidente. Disponível em <<http://fisica.ufpr.br/grimm/aposmeteo/index.html>>. Acesso em 2 out. 2005.

GUTIÉRREZ, M. I.; LUIZ, M.; GARCÍA, N. A. **Modelling the photochemical fate of organic compounds in seawater: a study on singlet molecular oxygen-mediated reactions.** *Mar. Pollut. Bull.*, v. 30, n. 88, p. 555 – 557, 1995.

HSIEH, CHIEN-TO; TENG, H. **Influence of mesoporo volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions.** *Carbon*, v. 38, p. 863 – 869, 2000.

JIMÉNEZ-HERNÁNDEZ, M. E.; MANJÓN, F.; GARCÍA-FRESNADILLO, D.; ORELLANA, G. **Solar water disinfection by singlet oxygen photogenerated with polymer-supported Ru(II) sensitizers.** *Solar Energy*, Disponível on line em 30 de setembro de 2005.

KAIPPER, Beatriz Inêz Almeida. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados por óleo diesel.** 2003. 178 p. Tese (Doutorado em Química Analítica), Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

KEITH, L. H.; TELLIARD, W. A. **Priority pollutants. I – a perspective view.** *Environ. Sci. Technol.*, v. 13, p. 416 – 423, 1979.

KOHTANI, S.; TOMOHIRO, M.; TOKUMURA, K.; NAKAGAKI, R. **Photooxidation reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons over pure and Ag-loaded BiVO₄ photocatalysts.** *Appl. Catal., B*, v58, p. 265 – 272, 2005.

KUMKE, M. U.; LÖHMANNSRÖBEN, H. G.; ROCH, Th. **Fluorescence Spectroscopy of Polynuclear Aromatic Compounds in Environmental Monitoring.** *Journal of Fluorescence*, v. 5, p. 139 -153, 1995.

LEE, R. F.; GARDNER, W. S.; ANDERSON, J. W.; BLAYLOCK, J.W.; BARWELL-CLARKE, J. **Fate of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Controlled Ecosystem Enclosures.** *Environ. Sci. Technol.*, v12, p832 – 838, 1978.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. **Photochemical processes for water treatment.** *Chem. Rev.*, v.93, n. 2, p. 671 – 698, 1993.

LEHTO, K.; VUORIMAA, E.; LEMMETYINEN. **Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) on dilute aqueous solutions detected by fluorescence.** *J. Photochem. Photobiol., A*, v. 136, p. 53 – 60, 2000.

LI, L.; QUINLIVAN, P. A.; KNAPPE, D. R. U. **Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution.** *Carbon*, v. 40, p. 2085 – 2100, 2002.

McCONKEY, B. J.; HEWIT, L. M. DIXON, D. G. e GREENBERG, B. M. **Natural sunlight induced photooxidation of naphthalene in aqueous solution.** *Water, Air, Soil Pollut.*, v. 136, p. 347 - 359, 2002.

MALLAKIN, A.; GEORGE, D. GREENBERG, B.M. **Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation.** *Chemosphere*, v. 40, p. 1435 – 1441, 2000.

MANSILLA, H. D.; YEBER, M. C.; FREER, J.; RODRÍGUEZ, J.; BAEZA, J. **Homogeneous and heterogenous advanced oxidation of a bleaching effluente from the pulp and paper industry.** *Water Sci. Technol.*, v. 35, n.4, p. 273 – 278, 1997.

MELQUIADES, Rafael Augusto. **Determinação de BTEX em solos de diferentes texturas.** Londrina: UEL, 2004. 45 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Química) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering. Treatment, disposal, and reuse.** 3. ed. Singapore: McGraw-Hill, Inc. International Edition, 1991. 1334 p.

MILLER, J. S. **Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by spectrofluorimetry.** *Ana. Chim. Acta*, v. 388, p. 27 – 34, 1999.

MILLER, J. S.; OLEJNIK, D. **Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water.** *Water Res.*, v. 35, n. 1. p. 233 – 243, 2001.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica.** 13 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996. 1510p.

MURILLO, R.; GARCÍA, T.; AYLÓN, E.; CALLÉN, M. S.; NAVARRO, M. V.; LÓPEZ, J. M.; MASTRAL, A. M. **Adsorption of phenanthrene on activated carbons: Breakthrough curve modeling.** *Carbon*, v. 42, p. 2009 – 2017, 2004.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. **Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitratos (NHPAs): uma revisão metodológica.** *Quim. Nova*, v. 23, n. 6, p.765 - 773 2000.

NICODEM, D.E.; GUEDES, C.L.B.; FERNANDES, M.C.Z.; CORREA, R.J.; SEVERINO, D.; COUTINHO, M.; SILVA, J. **Photochemistry of Petroleum.** *Prog. React. Kinet. Mech.*, v. 26, p. 219 – 238, 2001.

OLIVEIRA, R. C. G. **Estudos de variáveis operacionais e interfaciais na flotação de óleo por gás dissolvido.** 1995. 120p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PHILLIPS, J.; KELLY, D.; RADOVIC, L.; XIE, F. **Microcalorimetric study of the influence of surface chemistry on the adsorption of water by high surface area carbons.** *J. Phys. Chem. B*, v. 104, p. 8170 – 8176, 2000.

POULOPOULOS, S. G.; ARVANITAKIS, F.; PHILIPPOPOULOS, C. J. **Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide.** *J. Hazard. Mater.*, v. B129, p. 64 – 68, 2006.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. e MOLINA-SABIO, M. **Textural and chemical characterization of microporous carbons.** *Adv. Colloid Interface Sci*, v. 76 – 77, p. 271 – 294, 1998.

SABATÉ, J.; BAYONA, J. M.; SOLANAS, A. M. **Photolysis of PAHs in aqueous phase by UV irradiation.** *Chemosphere*, v. 44, p. 119 – 124, 2001.

SANTANA, Veronice Slusarki. **Desempenho de semicondutores na degradação fotocatalítica do fenol e da vinhaça sob radiação vis, UV e solar.** 2006. 195 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

SILVA, A. C. B. **Carvão ativo: modificação estrutural, estudo MIMS de processos de adsorção e destruição de contaminantes orgânicos adsorvidos pelo reagente de Fenton.** 1999. 74p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SILVA, Angelita Aparecida Ribeiro Lopes da. **Otimização e validação de métodos de extração e análise de HPAs em solos contaminados por derivados de petróleo.** Londrina. 2005. 49 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Química) – Departamento de Química Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; NIEMAN, Timothy A. **Princípios de Análise Instrumental.** 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.836 p.

SNOEYINK, V.R.; WEBER, W.J., JR. **The surface chemistry of active carbon – a discussion of structure and surface functional groups.** *Environ. Sci. Technol.*, v. 1, n. 3, p. 228 – 234, 1967.

STREAT, M.; PATRICK, J. W.; PEREZ, M. J. C. **Sorption of phenol and *para*-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons.** *Wat. Res.*, v. 29, n. 2, p. 467 – 472.

TEIXEIRA, C. P. A.; B.; JARDIM, W. F. **CADERNO TEMÁTICO v. 3. Processos oxidativos avançados - conceitos teóricos.** Campinas, agosto de 2004. Disponível em: <lqa.iqm.unicamp.br>. Acesso em: 25 jun. 2005.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. **Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados.** *Quim. Nova*, v. 27, n.º.3, p. 441-446, 2004.

WALTERS, R. W.; LUTHY, R. G. **Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon.** *Environ. Sci. Technol.*, v. 18, n. 6, p. 395 – 403, 1984.

WANG, G.; HSIEH, S.; HONG, C. **Destruction of humic acid in water by uv light – catalyzed oxidation with hydrogen peroxide.** *Water Res.*, v. 34, n. 15, p. 3882 – 3887, 1999.

WU, F.; TSENG, R.; JUANG, R. **Pore structure and adsorption performance of the activated carbons prepared from plum kernels.** *J. Hazard. Mater.*, v. B 69, p. 287 – 302, 1999.

ZEID, N. A.; NAKHLA, G.; FAROOQ, S.; OSEI-TWUM, E. **Activated carbon adsorption in oxidizing environments.** *Water. Res.*, v. 29, n. 2, p. 653 – 660, 1995.

ZHOU, X.; MOPPER, K. **Determination of photochemically produced hydroxyl radicals in seawater and freshwater.** *Mar. Chem.*, v. 30, p. 71 – 88, 1990.