

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 236

P

P

E

Q



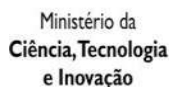
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO/MINERALIZAÇÃO DE P-
NITROFENOL VIA PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON**

Vanessa Natalia de Lima

Orientador: Prof. Dr. Mohand Benachour
Co-Orientadora: Profª. Drª. Yana Batista Brandão

Recife/PE
Fevereiro/2016



PROGRAMA UFPE/DEQ-PRH28-ANP/MCT

Engenharia do Processamento Químico do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

Título da Especialização com Ênfase no Setor Petróleo e Gás:
Desenvolvimento de Processos Químicos do Petróleo, Gas Natural e Biocombustíveis



Estudo da degradação/mineralização de p-Nitrofenol via Processos Fenton e Foto-Fenton

Vanessa Natalia de Lima

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientador

Prof. Dr. Mohand Benachour

FEVEREIRO, 2016

VANESSA NATALIA DE LIMA

VANESSA NATALIA DE LIMA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO/MINERALIZAÇÃO DE P-NITROFENOL
VIA PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON**

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

Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos
Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental
Orientador: Prof. Dr. Mohand Benachour
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Yana Batista Brandão

Recife
Fevereiro/2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

L732e Lima, Vanessa Natalia de.
 Estudo da degradação/ mineralização de p-Nitrofenol via processos
Fenton e Foto-Fenton / Vanessa Natalia de Lima. - Recife: O Autor,
2016.
 129 folhas, il.

 Orientador: Prof. Dr. Mohand Benachour.
 Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Yana Batista Brandão.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CTG. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2016.
 Inclui Referências e apêndices.

 1. Engenharia Química. 2. p-Nitrofenol. 3. POA. 4. COT. 5. CLAE. 6.
Compostos intermediários. I. Benachour, Mohand (Orientador). II.
Brandão, Yana Batista (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2016-271

VANESSA NATALIA DE LIMA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO/MINERALIZAÇÃO DE P-NITROFENOL
VIA PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON**

Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 19 de Fevereiro de 2016 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE
(Orientador)

Prof^a. Dra. Yana Batista Brandão/UACSA-UFRPE
(Co-Orientadora)

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti/DEA-UPRPE/UAG
(Examinador Externo)

Profa. Dra. Otidene Rossiter Sá da Rocha/DEQ-UFPE
(Examinadora Externa)

Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva/DEQ-UFPE
(Examinadora Interna)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

À minha família que sempre esteve comigo, por todo seu amor e disponibilidade, e principalmente por me apoiarem mesmo quando não entendem bem o que estava fazendo: minha mãe Veronica Lima, meu pai Luis Lima Sobrinho, meu irmão Samuel Lima e minha avó Natalia Santos.

Aos meus amigos do PRH-28 e em especial aos que mais estiveram presentes dando apoio nos períodos no Brasil e em Portugal: Celso Lima, Thiago Pereira e Raquel Marques.

Aos meus orientadores no Brasil: Prof. Dr. Mohand Benachour pela atenção, preocupação e paciência em todas as fases do trabalho; Prof^a. Dra. Yana Batista Brandão pelo interesse na pesquisa.

À equipe que me recebeu em Portugal: PhD. Luis Miguel Madeira pelo comprometimento e apoio na estadia no em seu laboratório de investigação; e à investigadora Dra. Carmen Susana de Deus Rodrigues por todo apoio durante as atividades de pesquisa.

À Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – FEUP onde a parte experimental desse trabalho foi realizada.

À Universidade de Valladolid mantenedora da Bolsa Erasmus Mundus dentro do projeto Mundus Lindo que permitiu o período de mobilidade na FEUP.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 28, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Mesmo com os constantes avanços das pesquisas em Ciências Ambientais muitos compostos químicos ainda são gerados em importantes processos produtivos e lançados ao meio ambiente impactando diretamente à saúde dos seres humanos e a manutenção da vida no ecossistema afetado. O p-Nitrofenol (PNF), composto citado como um dos prioritários de tratamento, merece importante destaque por ser carcinogênico e estar presente nos efluentes da indústria petroquímica e farmacêutica. Existem diversos tipos de tratamentos que podem ser empregados para remoção de compostos orgânicos de efluentes líquidos e os Processos Oxidativos Avançados (POA) entram em destaque. Os processos Fenton e Foto-Fenton, dois POA, têm sido empregados no tratamento de compostos fenólicos em efluentes, mas dificilmente se obtêm máximas conversões do Carbono Orgânico Total (COT) ou avalia-se a formação de intermediários aromáticos e ácidos carboxílicos durante o processo. O presente trabalho de pesquisa estudou a aplicação de POA na degradação do PNF com objetivo de obter uma máxima remoção do COT (R_{COT} (%)) e avaliou a formação durante a reação dos intermediários: p-benzoquinona, hidroquinona, p-nitrocatecol e os ácidos oxálico e oxâmico. Primeiramente foram realizados ensaios paramétricos para identificar a gama de variação dos parâmetros estudados no planejamento experimental à ser adotado. Na segunda etapa do trabalho foi realizado um planejamento experimental usando Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) a fim de avaliar a influência dos parâmetros temperatura de reação (T ($^{\circ}C$)), concentração de peróxido de hidrogênio (CH_2O_2 ($mg.L^{-1}$)) e concentração do íon ferroso ($C_{Fe^{2+}}$ ($mg.L^{-1}$)) no tratamento de uma solução modelo de 500 mg.L^{-1} de PNF através da reação de Fenton. Foram avaliados a degradação do composto e formação dos intermediários aromáticos através de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE, conversão do COT e toxicidade aguda usando *vibrio fischeri* em Microtox®. Nessa etapa a degradação do PNF foi total no ensaio otimizado, nas condições simuladas pelo modelo gerado, contudo a conversão do COT foi inferior à 53%, não sendo identificados os intermediários estudados. Na terceira etapa, objetivando obter a máxima conversão do COT, foi realizado um novo planejamento experimental fixando T ($^{\circ}C$) e $C_{Fe^{2+}}$ ($mg.L^{-1}$) do ensaio otimizado para reação de Fenton, e variando-se CH_2O_2 ($mg.L^{-1}$) e a irradiância (I ($W.m^{-2}$)) para uma gama do espectro solar brasileiro, sendo também avaliados a degradação do composto e formação dos intermediários aromáticos através de CLAE, conversão do COT e toxicidade aguda em Microtox®. No ensaio otimizado nessa etapa obteve-se total degradação do PNF e de seus intermediários, e conversão do COT superior à 97%. O modelo cinético adotado para descrever o perfil da concentração de COT residual para os dois POA foi o modelo cinético agrupado (*Lumped Kinetic Model* - LKM) e conseguiu representar satisfatoriamente o perfil da fração residual em função do tempo dos compostos orgânicos analisados nesse trabalho. Foi possível estabelecer um paralelo entre a formação dos intermediários e a toxicidade em alguns ensaios em que os intermediários foram identificados.

Palavras chave: p-Nitrofenol. POA. COT. CLAE. Compostos intermediários.

ABSTRACT

Even with the constant advances in research in Environmental Sciences many chemical compounds are still generated in important productive processes and released to the environment directly impacting the health of humans and the maintenance of life in the affected ecosystem. The *p*-Nitrophenol (PNF), compound cited as one of the priority treatment should be mentioned for being carcinogenic and by being present in the effluent from the petrochemical and pharmaceutical industries. There are several types of treatments that may be employed for removing organic compounds from wastewater and Advanced Oxidation Processes (AOP) come into prominence. The process of Fenton and photo-Fenton, two AOP, has been successfully employed in the treatment of phenolic compounds in wastewater, but it is difficult to obtain maximal conversion of the Total Organic Carbon (TOC) or assessing the formation of aromatic intermediates and carboxylic acids during the process. This research work evaluated the application of AOP in PNF degradation in order to obtain maximum removal of TOC (R_{COT} (%)) and studied the formation during the reaction of the intermediate: *p*-benzoquinone, hydroquinone, *p*-nitrocatechol and oxalic acid and oxamic. First preliminary tests were performed to identify the range of variation of the parameters studied in the experimental planning to be adopted. In the second stage of the work was carried out an experimental planning using Central Composite Rotational Design (CCRD) in order to evaluate the influence of reaction parameters: temperature (T (°C)), hydrogen peroxide concentration ($C_{H_2O_2}$ (mg L⁻¹)) and concentration of ferrous ion ($C_{Fe^{2+}}$ (mg.L⁻¹)) for the treatment of a model solution of 500 mg L⁻¹ of PNF through the Fenton reaction. We evaluated the degradation of the compound and formation of aromatic intermediates by high-performance liquid chromatography - HPLC, conversion of the TOC and acute toxicity using *Vibrio fischeri* in Microtox®. At this stage the PNF degradation was complete in the optimized test under the conditions simulated by the model generated, however the conversion of TOC was below 53%, and is not the intermediate studies identified. In the third stage, aiming for maximum conversion of the TOC, there was a new experimental planning setting T (°C) and $C_{Fe^{2+}}$ (mg L⁻¹) from the optimized test for Fenton reaction, and varying $C_{H_2O_2}$ (mg.L⁻¹) and the irradiance (I (W. m⁻²)) for a range of the Brazilian solar spectrum, also being evaluated degradation of the compound and formation of aromatic intermediates by HPLC, conversion of the TOC and acute toxicity in Microtox®. In the optimized test at this stage was obtained overall PNF degradation and their intermediates, even with the formation of oxalic and oxamic acids, and conversion of TOC higher than 97%. The kinetic model used to describe the profile of the residual TOC concentration for both AOP was the LKM (Lumped Kinetic Model) and was able to satisfactorily represent the profile of the residual fraction of organic compounds analyzed in this work where it was determined the kinetic constants of the reaction. It was possible to draw a parallel between the formation of the intermediate and toxicity in some trials that intermediaries have been identified.

Keywords: *p*-Nitrophenol. AOP. TOC. HPLC. Intermediate compounds.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Processos Oxidativos Avançados usualmente empregados.....	23
Tabela 2 - Algumas técnicas de tratamento de p-Nitrofenol encontradas na literatura.	28
Tabela 3 - Principais intermediários aromáticos formados na degradação do PNF.....	29
Tabela 4 - Formação de intermediários durante diferentes POA de degradação do PNF.	29
Tabela 5 - Reagente analíticos utilizados nos ensaios experimentais.....	39
Tabela 6 - Tempos de coleta de amostra durante as reações.....	46
Tabela 7 - Definição dos níveis a serem estudado no DCCR.	47
Tabela 8 - Matriz do DCCR para o planejamento experimental adotado.	47
Tabela 9 - Concentração de corante utilizado nos ensaios relativamente à irradiação emitida.	49
Tabela 10 - Tempos de coleta de amostra durante as reações.....	50
Tabela 11 - Definição dos Níveis a serem estudado no DCCR.....	51
Tabela 12 - Matriz do DCCR para o planejamento experimental adotado.	51
Tabela 13 - Características iniciais da solução modelo de PNF estudada.	54
Tabela 14 - Degradação do PNF em t = 15 min e t = 60 min para os ensaios do planejamento DCCR adotado para reação de Fenton.....	64
Tabela 15 – Concentrações dos intermediários p-nitrocatecol, hidroquinona e p-benzoquinona identificados nos ensaios do planejamento DCCR adotado para reação de Fenton em t = 15 min e t = 60 min para reação de Fenton.	65
Tabela 16 - Degradação do PNF em t = 5 min, t = 15 min e t = 60 min para os ensaios do planejamento DCCR adotado para reação de Foto-Fenton.....	68
Tabela 17 - Concentrações dos intermediários p-nitrocatecol, hidroquinona e p-benzoquinona identificados nos ensaios do planejamento DCCR adotado para reação de Fenton em t = 5 min, t = 15 min e t = 60 min para reação de Foto-Fenton.....	69
Tabela 18 - Resposta ao planejamento experimental DCCR adotado para remoção de COT na reação de Fenton nos tempos de reacionais t = 15 minutos e t = 60 minutos.	73
Tabela 19 - ANOVA para remoção de COT para t = 15 minutos de reação de Fenton no intervalo estudado.....	74
Tabela 20 - Efeitos estimados para remoção de COT para t = 15 minutos de reação de Fenton no intervalo estudado.	74
Tabela 21 - ANOVA para remoção de COT para t = 60 minutos de reação de Fenton no intervalo estudado.....	80
Tabela 22 - Efeitos estimados para remoção de COT para t = 60 minutos de reação de Fenton no intervalo estudado.	81
Tabela 23 - Resposta ao planejamento experimental DCCR adotado para remoção de COT na reação de Fenton nos tempos de reacionais t = 5 minutos, t = 15 minutos e t = 60 minutos.....	88
Tabela 24 - ANOVA para remoção de COT em t = 5 minutos de reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.....	90
Tabela 25 - Efeitos estimados para remoção de COT em t = 5 minutos de reação de Foto- Fenton no intervalo estudado.	90
Tabela 26 - ANOVA para remoção de COT em t = 15 minutos de reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.....	94
Tabela 27 - Efeitos estimados para remoção de COT em t = 15 minutos de reação de Foto- Fenton no intervalo estudado	94

Tabela 28 - ANOVA para remoção de COT em $t = 60$ minutos de reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.	98
Tabela 29 - Efeitos estimados para remoção de COT em $t = 60$ minutos de reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.	98
Tabela 30 - Reações de oxidação do PNF acompanhadas por COT nas condições otimizadas estudadas para os processos de Fenton e Foto-Fenton.	105
Tabela 31 - Valores das constantes cinéticas da reação de oxidação do PNF em reações conduzidas nos pontos otimizados para oxidação via Fenton e Foto-Fenton.	105
Tabela 32 - Toxicidade aguda (%) para os tempos reacionais $t = 15$ minutos e $t = 60$ minutos para o planejamento DCCR adotado na reação de Fenton.	111
Tabela 33 - Toxicidade aguda das amostras de diferentes reações.	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Forma estrutural da molécula de p-Nitrofenol	21
Figura 2 - Média anual do total diário de irradiação solar global incidente no território brasileiro.....	27
Figura 3 - Mecanismo proposto pelo modelo LKM	37
Figura 4 - Aparato experimental para reação de Fenton.....	44
Figura 5 - Reator de vidro utilizado na reação de Fenton.....	45
Figura 6 - Aparato experimental para reação de Foto-Fenton.....	48
Figura 7 - Instalação utilizada nos ensaios na reação de Foto-Fenton.....	49
Figura 8 - Remoção COT (a) e variação de pH (b) ao longo das reações preliminares de Fenton com diferentes concentrações iniciais de H_2O_2	56
Figura 9 - Remoção COT (a) e variação do pH (b) ao longo das reações de Fenton iniciadas com diferentes pH.....	58
Figura 10 - Remoção de COT (a) e variação de pH (b) ao longo das reações de Fenton com diferentes concentrações iniciais do íon ferroso.....	60
Figura 11 - Remoção percentual de COT nos tempos 60 e 120 minutos das reações de Fenton com diferentes pH inicial	61
Figura 12 - Remoção percentual de COT nos tempos 60 e 120 minutos das reações de Fenton com diferentes concentrações de ferro.....	61
Figura 13 - Curva analítica para validação dos dados obtidos através de CLAE para os padrões com diferentes concentrações de PNP analisadas	63
Figura 14 - Degradação do p-Nitrofenol e formação de p-nitrocatecol e p-benzoquinona ao longo da reação.....	67
Figura 15 - Comparativo da degradação do p-Nitrofenol nos diversos ensaios realizados nas condições otimizadas	70
Figura 16 - Formação de ácido oxálico e oxâmico ao longo da reação de otimização do Foto-Fenton	71
Figura 17 - Diagrama de Pareto para remoção de COT para $t = 15$ minutos de reação de Fenton no intervalo estudado	75
Figura 18 - Valores observados <i>versus</i> preditos para remoção de COT para $t = 15$ minutos de reação de Fenton no intervalo estudado.....	76
Figura 19 - Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) da interação “concentração de peróxido de hidrogênio <i>versus</i> temperatura” no intervalo estudado para remoção COT para $t = 15$ minutos de reação.....	77
Figura 20 - Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) da interação “concentração de peróxido de hidrogênio <i>versus</i> concentração do íon ferroso” no intervalo estudado COT para $t = 15$ minutos de reação.....	78
Figura 21 - Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) da interação “temperatura <i>versus</i> concentração do íon ferroso” no intervalo estudado para remoção de COT para $t = 15$ minutos de reação.....	79
Figura 22 - Diagrama de Pareto para remoção de COT para $t = 60$ minutos de reação de Fenton no intervalo estudado	82
Figura 23 - Valores observados <i>versus</i> preditos para remoção de COT para $t = 60$ minutos de reação de Fenton no intervalo estudado.....	83
Figura 24 - Superfície de resposta (a) e de curvas de contorno (b) da interação “concentração de peróxido de hidrogênio <i>versus</i> temperatura” no intervalo estudado para remoção de COT para $t = 60$ minutos de reação	84

Figura 25 - Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) da interação “concentração de peróxido de hidrogênio <i>versus</i> concentração do íon ferroso” no intervalo estudado para remoção de COT para t = 60 minutos de reação.....	85
Figura 26 - Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) da interação “temperatura <i>versus</i> concentração do íon ferroso” no intervalo estudado para remoção de COT para t = 60 minutos de reação.....	86
Figura 27 - Remoção do COT para o ensaio otimizado do Fenton ($C_{H_2O_2}$ = máx, $T = 57,3^{\circ}C$ e $C_{Fe^{2+}} = 85 \text{ mg.L}^{-1}$)	87
Figura 28 - Diagrama de Pareto para remoção de COT no tempo de reação t = 5 minutos para reação de Foto-Fenton no intervalo estudado	91
Figura 29 - Valores observados <i>versus</i> preditos para remoção de COT no tempo de reação t = 5 minutos para reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.....	92
Figura 30 - Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) da interação das variáveis estudadas para remoção de COT no tempo de reação t = 5 minutos para reação de Foto-Fenton no intervalo estudado	93
Figura 31 - Diagrama de Pareto para remoção de COT no tempo de reação t = 15 minutos para reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.....	95
Figura 32 - Valores observados <i>versus</i> preditos para remoção de COT no tempo de reação t = 15 minutos para reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.....	96
Figura 33 - Superfície de resposta e curvas de contorno da interação das variáveis estudadas para remoção de COT no tempo de reação t = 15 minutos para reação de Foto-Fenton no intervalo estudado	97
Figura 34 - Diagrama de Pareto para remoção de COT no tempo de reação t = 60 minutos para reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.....	99
Figura 35 - Valores observados <i>versus</i> preditos para remoção de COT no tempo de reação t = 60 minutos para reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.....	100
Figura 36 - Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) da interação das variáveis estudadas para remoção de COT no tempo de reação t = 60 minutos para reação de Foto-Fenton no intervalo estudado	101
Figura 37 - Remoção de COT para ensaio de otimização da reação de Foto-Fenton ($T = 57^{\circ}C$, $C_{Fe^{2+}} = 85 \text{ mg.L}^{-1}$, $I = 161,4 \text{ W.m}^{-2}$)	103
Figura 38 - Comparativo entre a remoção do COT para as diferentes reações estudadas.....	104
Figura 39 - Ajuste dos dados experimentais com o modelo LKM proposto para oxidação do PNF via reação de Fenton	106
Figura 40 - Valores observados experimentalmente <i>versus</i> valores preditos pelo modelo LKM proposto para oxidação do PNF via reação de Fenton	107
Figura 41 - Gráfico dos resíduos da conversão do COT de acordo com o modelo LKM proposto para oxidação do PNF via reação de Fenton	107
Figura 42 - Ajuste dos dados experimentais com o modelo LKM proposto para oxidação do PNF via reação de Foto-Fenton.....	109
Figura 43 - Valores observados experimentalmente <i>versus</i> valores preditos pelo modelo LKM proposto para oxidação do PNF via reação de Foto-Fenton	109
Figura 44 - Gráfico dos resíduos da conversão do COT de acordo com o modelo LKM proposto para oxidação do PNF via reação de Foto-Fenton	110
Figura 45 - Exemplo de cromatograma	126
Figura 46 - Curva analítica para validação dos dados obtidos através de CLAE para os padrões com diferentes concentrações de p-nitrocatecol analisadas.....	127
Figura 47 - Curva analítica para validação dos dados obtidos através de CLAE para os padrões com diferentes concentrações de hidroquinona analisadas.....	127

Figura 48 - Curva analítica para validação dos dados obtidos através de CLAE para os padrões com diferentes concentrações de p-benzoquinona analisadas.....	128
Figura 49 - Curva analítica para validação dos dados obtidos através de CLAE para os padrões com diferentes concentrações de ácido oxálico analisadas.....	128
Figura 50 - Curva analítica para validação dos dados obtidos através de CLAE para os padrões com diferentes concentrações de ácido oxâmico analisadas.....	129

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos

CI – Carbono Inorgânico

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CO – Carbono Orgânico

COT – Carbono Orgânico Total

CT – Carbono Total

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DCCR – Delineamento Composto Central Rotacional

DQO – Demanda Química de Oxigênio

FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*

HQ - hidroquinona

LEPABE – Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia

LKM – *Lumped Kinetic Model*

LPS – Laboratório de Processo de Separação

OD – Oxigênio Dissolvido

PBQ – p-benzoquinona

pH – Potencial Hidrogeniônico

PNC – p-nitrocatecol

PNF – p-Nitrofenol

POA – Processos Oxidativos Avançados

US EPA – *US Environmental Protection Agency*

UV – Ultra violeta

LISTA DE ESPÉCIES QUÍMICAS

•HO₂ – Radical perhidroxil

•OH – Radial Hidroxila

C₆H₅NO₃ – p-Nitrofenol

CO₂ – Dióxido de Carbono

Fe²⁺ – Íon Ferroso

Fe³⁺ – Íon Férrio

FeSO₄.7H₂O – Sulfato Ferroso Heptahidratado

H⁺ – Cátion de Hidrogênio

H• – Radical de Hidrogênio

H₂O – Água

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

H₃PO₄ – Ácido Fosfórico

HNO₃ – Ácido Nítrico

KOH – Hidróxido de Potássio

O• – Radical de Oxigênio

O₂ – Gás oxigênio

O₃ – Ozônio

OH – Grupamento hidroxila

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 FUNDAMENTAÇÃO	18
2.1 EFLUENTES INDUSTRIAIS	18
2.2 COMPOSTOS FENÓLICOS	19
2.2.1 p-Nitrofenol	20
2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS - POA	22
2.3.1 Processos Usualmente Empregados	24
2.3.1.1 Fotólise direta (UV)	24
2.3.1.2 UV/H ₂ O ₂	24
2.3.1.3 Reação Fenton	25
2.3.1.4 Reação de Foto-Fenton	26
2.4 DEGRADAÇÃO DO P-NITROFENOL VIA POA	28
2.4.1 Formação de Intermediários durante a degradação	29
2.5 MÉTODOS ANALÍTICOS	32
2.5.1 Carbono Orgânico Total	32
2.5.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	33
2.5.3 Toxicidade Aguda	33
2.6 OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS	36
2.6.1 Delineamento Composto Central Rotacional	36
2.7 MODELAGEM CINÉTICA	36
2.7.1 Modelagem Cinética da Oxidação do p-Nitrofenol	36
3 MATERIAS E MÉTODOS	39
3.1 SOLUÇÃO MODELO ESTUDADA	39
3.2 REAGENTES ANALÍTICOS	39
3.3 METODOLOGIA ANALÍTICA	39
3.3.1 Determinação do Carbono Orgânico Total	39
3.3.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	40
3.3.2.1 p-Nitrofenol e intermediários aromáticos	40
3.3.2.2 Intermediários ácidos carboxílicos	41
3.3.3 Toxicidade Aguda	41
3.4 GRANDEZAS CALCULADAS	41
3.5 EXPERIMENTOS REALIZADOS	43
3.5.1 Reação de oxidação via reagente Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	43
3.5.1.1 Modo de Operação	44
3.5.1.2 Ensaios Preliminares	46
3.5.1.3 Delineamento Experimental	46
3.5.2 Reação de oxidação via processo Foto-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)	47
3.5.2.1 Ensaios Preliminares	47
3.5.2.2 Modo de Operação	48
3.5.2.3 Delineamento Experimental	51
3.5.3 Cinética de Oxidação do p-Nitrofenol	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 CARACTERÍSTICAS DA SOLUÇÃO MODELO	54
4.2 EXPERIMENTOS PRELIMINARES	54
4.2.1 Variação de peróxido de hidrogênio na reação	54
4.2.2 Variação de pH inicial da reação	57
4.2.3 Variação de ferro na reação	59

4.2.4 Tempo de reação	61
4.3 DEGRADAÇÃO DO PNF E FORMAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS	62
4.3.1 Reação de Fenton	62
4.3.2 Reação de Foto-Fenton	68
4.4 RESPOSTAS AO PLANEJAMENTO PARA REMOÇÃO DE COT	72
4.4.1 Reação de Fenton	72
4.4.2 Reação de Foto-Fenton	88
4.5 CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DO P-NITROFENOL	104
4.5.1 Estudo para reação de Fenton	105
4.5.2 Estudo para reação de Foto-Fenton	108
4.6 TOXICIDADE AGUDA	110
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	114
5.1 CONCLUSÕES	114
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	115
REFERÊNCIAS	116
APÊNDICES	122

1 INTRODUÇÃO

A geração de efluentes industriais ainda é hoje um grave problema no que tange as questões ambientais uma vez que estes efluentes carregam consigo uma levada carga de poluentes que quando não tratados, e direcionados ao meio ambiente, configuram-se como um passivo ambiental que compromete fauna, flora e também a saúde dos seres humanos (URIBE *et al.*, 2015).

Das indústrias protagonistas nesse cenário destaca-se à indústria petroquímica e de derivados com sua diária contribuição de efluentes carregados de compostos orgânicos, dentre os quais tem destaque os compostos aromáticos, como os fenóis, que são perigosos em diversos níveis (MOTA, 2005).

Dentre os compostos fenólicos, os nitrofenóis entram em destaque por sua maior complexidade, o que acarreta na necessidade do emprego de técnicas de tratamento mais avançadas para a sua remoção de efluentes. Em particular tem tido destaque o p-Nitrofenol (PNF), um composto carcinogênico, oriundo da indústria petroquímica e farmacêutica, e listado como uma das 192 substâncias que requerem atenção por parte da Agência Americana de Proteção Ambiental (ATSDR, 1992).

Muitos estudos vêm sendo realizados ao longo dos anos com a finalidade de remover o p-Nitrofenol de matrizes ambientais, tendo destaque para a aplicação de Processos Oxidativos Avançados (POA) dos mais variados tipos com resultados muito promissores (YASSUMOTO, MONEZI; TAKASHIMA; 2009; ZHAO *et al.*, 2013; FIOREZE *et al.*, 2014; RODRIGUES-SILVA *et al.*, 2014; URIBE *et al.*, 2015), o que apenas tende à ser um estímulo para que novos estudos sejam realizados.

Os Processos Oxidativos Avançados caracterizam-se por reações de oxidação dos compostos orgânicos com via à mineralização dos mesmos em CO₂ e água, garantindo assim a eliminação do risco que o composto oferece (MARMITT *et al.*, 2013). Sobre a aplicação de POA para degradação do PNF, estudos relatam resultados de mineralização parcial, pois ocorre, também a formação de intermediários aromáticos e ácidos nesse processo, que muitas vezes não são totalmente oxidados e podem se tornar um outro problema ambiental (MÉNDEZ *et al.*, 2015).

Compreende-se, portanto, que a identificação dos intermediários se torna de vital importância nos estudos da degradação do PNF via POA uma vez que as reações paralelas que ocorrem durante a oxidação deste composto químico tendem a gerar novos compostos, como hidroquinona, p-benzoquinona e p-nitrocatecol, que podem apresentar níveis de toxicidade maior que próprio PNF (TASSEROUL *et al.*, 2012).

Assim, o objetivo desse trabalho de pesquisa foi estudar a degradação do p-Nitrofenol através da aplicação de Processos Oxidativos Avançados visando maximizar a degradação e a mineralização do composto em estudo avaliando-se conjuntamente a formação de intermediários aromáticos e ácidos orgânicos durante as reações empregadas.

Como objetivos específicos têm-se:

- Determinação da gama das variáveis estudadas (temperatura, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração do íon ferroso) para reação de Fenton com vistas a realização do planejamento experimental;
- Aplicação de um planejamento experimental Delineamento Composto Central Rotacional - DCCR para reação de Fenton considerando como variáveis de saída a remoção do Carbono Orgânico Total - COT, a degradação do composto e formação de intermediários através de análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - CLAE e a toxicidade aguda determinada usando *Vibrio Fischeri* em sistema Microtox®;
- Otimização do processo com a fim de maximizar a remoção do COT para reação de Fenton;
- Determinação da melhor gama das variáveis estudadas (concentração de peróxido de hidrogênio e irradiação UV) para reação de Foto-Fenton;
- Aplicação de um planejamento experimental DCCR para reação de Foto-Fenton considerando como variáveis de saída a remoção do COT, a degradação do composto e formação de intermediários através de análise por CLAE e a toxicidade aguda em sistema Microtox®;
- Otimização do processo visando maximizar a remoção do COT para reação de Foto-Fenton;
- Aplicação do modelo cinético agrupado (*Lumped Kinetic Model* – LKM, em inglês) para as duas reações (Fenton e Foto-Fenton) estudadas visando representar satisfatoriamente o perfil da fração residual do COT em função do tempo de reação.

2 FUNDAMENTAÇÃO

2.1 EFLUENTES INDUSTRIAIS

A manutenção da qualidade das águas é um grande desafio para a sociedade moderna, uma vez que a perspectiva de escassez dos recursos hídricos associado ao crescimento do desenvolvimento social e econômico faz com que aumente a necessidade de que novas abordagens sejam realizadas a fim de promover essa manutenção e a proteção dos recursos hídricos (URIBE *et al.*, 2015).

Nesse sentido está a constante geração de efluentes líquidos (águas residuárias, águas de descarte) contaminados com diferentes tipos de resíduos químicos, sendo este, ainda hoje, é um dos grandes problemas enfrentados nas agendas ambientais. Esses efluentes, quando lançados indiscriminadamente em corpos hídricos, acabam por contaminar as águas extremamente importantes para a manutenção da vida em diversos níveis no planeta, uma vez que muitos dos compostos podem ser recalcitrantes ou refratários e devido ao efeito de acumulação acabam atingindo concentrações muito superiores às doses letais para os organismos levando à morte (ALMEIDA *et al.*, 2004).

Um dos setores que mais destaca-se no cenário da geração de efluentes é o da indústria química. A elevada carga de águas residuárias desse setor está repleta de espécies químicas, a depender dos produtos que são manufaturados, o que acarreta na necessidade de que tratamentos de efluentes sejam realizados a fim de que essas águas possam se enquadrar dentro das legislações aplicáveis ao seu lançamento em corpos receptores (BRASIL, 2011), uma vez que essas indústrias apresentam a peculiaridade de ter os efluentes gerados nos processos industriais com uma elevada e mista carga de substâncias (MIERZWA, 2002).

A indústria petroquímica entra em destaque nesse cenário apresentando essencialmente seus efluentes líquidos com complexidade química elevada, gerados nas refinarias petroquímicas e oriundos de variados processos (MOTA, 2005). Vale destacar a contribuição que águas de refrigeração e de processo, efluentes sanitários e águas contaminadas coletadas a céu aberto contribuem na carga final do efluente gerado. Além disso, como o tipo de petróleo processado nas refinarias é bastante variável e os processos

químicos realizados também vão variar a depender do que se está a processar como produto final, a quantidade e qualidade do efluente gerado nunca será constante (OLIVEIRA, 2009).

Dentre as espécies químicas comumente encontradas em efluentes petroquímicos entram em destaque: os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) (LOUREIRO, 2010), o grupo Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno (chamado de BTEX) (EVANGELISTA, 2009), metais pesados (HACKBARTH, 2014) e compostos fenólicos (SANTAELLA *et al.*, 2009; BRANDÃO *et al.*, 2013).

A carga desses compostos nos efluentes é variável, mas o volume de efluentes gerados é alto, uma vez que para cada barril de petróleo refinado cerca de 290 m³ de água são consumidos (RIBEIRO, 2008), e isso pode ser notado no último “Relatório de Sustentabilidade de Petrobrás” (PETROBRAS, 2014) que aponta o consumo de 206,5 milhões de m³ de água doce e uma geração de 254,8 milhões de m³ de efluentes hídricos em 2014, caracterizando um aumento de mais de 400% em comparação com o mesmo resultado em 2010.

Esse grande volume de efluentes sendo gerados somado as suas características químicas contaminantes apenas aumenta a necessidade de estudos acerca do seu tratamento adequado, uma vez que a enorme gama de compostos presentes tem a capacidade de gerar danos ao meio ambiente e a saúde de humanos e animais, como relata a Agência Americana de Proteção Ambiental (*US Environmental Protection Agency* - US EPA) que apresenta uma lista de poluentes prioritários dos quais muitos dos compostos presentes nos efluentes petroquímicos são citados (US EPA, 2007) gerando a necessidade de uma atenção redobrada.

2.2 COMPOSTOS FENÓLICOS

O Fenol, também conhecido como ácido fênico, ácido carbólico ou hidroxibenzeno, um composto derivado de hidrocarbonetos aromáticos, pela substituição de um átomo de hidrogênio por um grupamento hidroxila ($\bullet\text{OH}$), sendo considerado o mais simples membro da classe dos hidroxil-benzenos, é caracterizado como um composto tóxico, com forte odor e solúvel em água e em outros solventes orgânicos (TEODOSIO, 2010).

Esse composto pode apresentar um grave risco à saúde humana e ao meio ambiente, porque mesmo em concentrações consideradas muito baixas o fenol pode causar feridas na

boca, diarreia, danos ao fígado, danos aos rins, mudança na cor da urina e outros (ATSDR, 2011).

Devido aos problemas associados à saúde humana e ao meio ambiente, a legislação ambiental é restritiva quanto a quantidade de compostos fenólicos que podem estar presentes nos efluentes. Muitos países apresentam limites máximos de concentração desses compostos para água de lançamento, e no Brasil não é diferente, sendo o valor máximo de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de fenóis totais que podem estar presentes nessas águas (BRASIL, 2011).

Os compostos fenólicos, como anteriormente citado, estão presentes nas cargas dos efluentes petroquímicos e nesse sentido vale destacar a variação das concentrações de fenóis totais presentes nesses efluentes. Autores como Kojima *et al.* (1995) identificaram concentrações entre 70 a 640 mg.L^{-1} de fenóis em efluentes do craqueamento catalítico em leite fluidizado de uma refinaria, enquanto Xianlig *et al.* (2005) caracterizaram um efluente oriundo da Refinaria Luoyang, na China, com carga de $10,7$ a $40,6 \text{ mg.L}^{-1}$ desses compostos. Contudo, Santo (2010) relata que a concentração de fenóis totais nesse tipo de efluente pode variar entre 20 a 200 mg.L^{-1} , demonstrando que muitas vezes os efluentes desse tipo encontram-se com concentrações fora dos limites estabelecidos pela legislação necessitando de tratamentos.

Os derivados do Fenol também possuem uma elevada toxicidade sendo os mais tóxicos aqueles que apresentam uma estrutura mais complexa do que a do fenol (TEODOSIO, 2010), entrando em destaque nesse cenário os nitrofenóis.

2.2.1 p-Nitrofenol

Nos últimos anos, a presença de compostos nitroaromáticos no ambiente tem recebido bastante atenção, entrando o p-Nitrofenol (PNF) em destaque por ser um composto amplamente utilizado na indústria petroquímica, de fornos de coque, de pesticidas e herbicidas (JAERGER *et al.*, 2015) e também na indústria farmacêutica, uma vez que é um produto da degradação do paracetamol (ALAYGUT *et al.*, 2014).

O p-Nitrofenol (Figura 1), também conhecido como 4-Hidroxinitrobenzeno ou 4-Nitrofenol, de fórmula química é $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$, apresentando um grupo nitro na posição oposta ao grupo hidroxil no anel benzeno, é uma substância, quando pura, sólida de coloração

amarelo clara e com um odor bastante desagradável. Moderadamente solúvel em água fria e quimicamente instável a temperatura ambiente esse composto é de geração antrópica e não está naturalmente presente no meio ambiente (ATSDR, 1992).

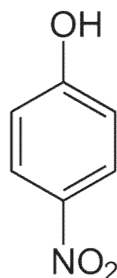


Figura 1 - Forma estrutural da molécula de p-Nitrofenol

Estudos relatam que a presença de PNF em solos e águas está diretamente associada à decomposição direta ou intermediária de vários pesticidas organofosforados como: fenitrothion (um inseticida utilizado em soja), metil-paration e etil-paration (tiofosfatos) (PEDROSA *et al.*, 2004).

Ainda sobre sua formação, Patnaki e Khoury (2004), descreveram que o PNF pode ser formado em água contendo nitrito e fenol através de uma reação com luz ultravioleta, uma vez que íon nitrito atribui-se ao anel fenólico à temperatura ambiente em meio aquoso formando os isômeros 4-Nitrofenol e 2-Nitrofenol. O PNF caracteriza-se como um problema visto que muitos efluentes carregam cargas fenólicas e de nitritos, como os efluentes petroquímicos.

Altamente tóxico, o PNF pode ser assimilado por vias respiratórias, pelo sistema digestivo ou pela pele causando problemas no sangue, fígado e ainda no sistema nervoso central (LIU *et al.*, 2014). Tasseroul *et al.* (2012) descrevem que o contato direto com esse composto pode causar irritação nos olhos e na pele, além de causar a formação de uma enfermidade associada à formação de metahemoglobina, forma oxidada da hemoglobina, no sangue que em concentração superior à 1,5% na corrente sanguínea causa cianose, coloração azulada da pele e mucosas (NASCIMENTO *et al.*, 2008).

Assim, o PNF é descrito como um dos 192 poluentes prioritários da *US Environmental Protection Agency* (US EPA), e sua destruição e mineralização em efluentes contaminados por métodos tradicionais de tratamento de efluentes é considerada

extremamente difícil devido ao fato destes compostos possuírem elevada estabilidade química e solubilidade em água (ATSDR, 1992).

Muitos estudos têm sido realizados nos últimos anos com o objetivo de degradar este composto em matrizes como solos contaminados (JIA *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2016; DU, ZHOU; LEI *et al.*, 2016) e também em efluentes, sendo que no último caso as mais variadas técnicas vem sendo estudadas para o tratamento deste composto como: adsorção (JAERGER *et al.*, 2015; OBEID *et al.*, 2015) e a aplicação de Processos Oxidativos Avançados (POA). Esse último entra em destaque já que tem como vantagem destruir o poluente sem necessidade da aplicação de um método de extração anterior, como um pré-tratamento, o que acaba sendo uma opção bastante viável em comparação aos métodos convencionais (KAVITHA; PALANIVELU, 2005).

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS - POA

Desde 1970, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm sido utilizados como alternativa de alta eficiência no tratamento de efluentes dos mais variados tipos, e a cada ano as pesquisas em busca de melhorias na eficiência e rapidez na aplicação desses processos vêm sendo estudadas (YASSUMOTO, MONEZI; TAKASHIMA; 2009; MARMITT *et al.*, 2013; ZHAO *et al.*, 2013; FIOREZE, DOS SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; URIBE *et al.*, 2015).

Os POA são usualmente empregados como alternativa à tratamentos bastante conhecidos, como processos biológicos, por serem baseados na destruição dos compostos químicos presentes no efluente ou na sua conversão em produtos menos tóxicos. Algumas vezes a aplicação desse tipo de técnica de tratamento, através da oxidação química das espécies presentes no efluente a ser tratado pode garantir a completa conversão dos poluentes em substâncias facilmente removíveis do meio, ou menos sua completa mineralização (conversão em CO₂ e água) (FERREIRA, 2015).

Os processos envolvidos nos mecanismos reacionais são descritos por diversos autores como sendo baseados na aplicação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) como agente oxidante dos compostos orgânicos da amostra, permitindo a mineralização. Em linhas gerais, os radicais hidroxila presentes na reação são capazes de reagir de forma não seletiva com a maior parte

das substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no efluente em estudo, sendo o potencial oxidativo desse radical bastante alto ($E_0 = 2,80V$) (ZHAO *et al.*, 2013).

Nos POA, os radicais hidroxila, liberados através da adição de reagentes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou ozônio (O_3), no meio reacional são os responsáveis por controlar a reação de oxidação. Baird (2002) explica que diversos processos podem gerar os radicais hidroxila no meio, contudo, o H_2O_2 é a fonte mais utilizada uma vez que o radical é produto da decomposição do peróxido em meio aquoso.

O uso do H_2O_2 para geração de radicais hidroxila pode ocorrer apenas com o uso do reagente, mas de forma pouco eficiente, assim torna-se indispensável a combinação desse reagente com outros, como por exemplo o ferro ou catalisadores suportados com outros metais, ou ainda radiação ultravioleta, a fim de aumentar a geração dos radicais. De uma forma sistemática a geração dos radicais hidroxila pode ser descrita nas Equações 1, 2 e 3, como descreve Oliveira (2009):



Os POA convencionais são usualmente divididos em sistemas homogêneo (onde o composto e o reagente estão na mesma fase) e heterogêneo (onde o composto e o reagente estão em fases diferentes, o que acontece bastante com o emprego de catalisadores sólidos), com ou sem o emprego de radiação (luz ultravioleta - UV), como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Processos Oxidativos Avançados usualmente empregados.

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Sem emprego de UV	Fenton $O_3/HO-$ O_3/H_2O_2	O_3 /catalisador
Com emprego de UV	Foto-Fenton O_3/UV H_2O_2/UV $O_3/H_2O_2/UV$	Fotocatálise Heterogênea $TiO_2/O_2/UV$

Fonte: Adaptado de Fioreze *et al.* (2014).

2.3.1 Processos Usualmente Empregados

2.3.1.1 Fotólise direta (UV)

A fotólise direta é um processo onde o contaminante em meio aquoso é destruído através da absorção de radiação ultravioleta incidente que promove a degradação a partir do estado de excitação provocado no contaminante (PEIXOTO, 2013). Essa técnica tem sido estudada para tratamento de diversos tipos de efluentes contaminados com:

- Corantes: Azocorantes (YASSUMOTO, MONEZI; TAKASHIMA, 2009), corantes alimentícios (MARMITT *et al.*, 2010);
- Fármacos: Nabumetona (MORIWAKI *et al.*, 2001), Diclofenaco, Bezafibrato e Etinilestradiol (FARIA, 2011);
- Herbicidas: Amicarbazona (PEIXOTO, 2013);
- Compostos fenólicos: Fenol (TAMBANI, 2010), Nonilfenol Etoxilado (BORDIGNON *et al.*, 2013).

Apesar de diversos estudos indicarem o uso da fotólise direta como forma de tratamento, a baixa eficiência da foto-dissociação é um limitante na aplicação industrial desse processo. Assim, uma alternativa é o uso associado da irradiação UV com um agente oxidante como a hidroxila, como ocorre no processo de UV/H₂O₂ (PEIXOTO, 2013).

2.3.1.2 UV/H₂O₂

Desde a década de 1990, a combinação de radiação ultravioleta (UV) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) tem sido utilizada de forma eficiente para a geração de radicais hidroxila. O processo tem por base combinar H₂O₂ com radiação ultravioleta (comprimento de onda (λ) < 400 nm) tendo como mecanismo reacional mais aceito o que descreve a quebra da ligação entre os dois átomos de oxigênio da molécula de H₂O₂ para a formação de dois radicais hidroxila (Equação 2) pela fotólise do peróxido de hidrogênio (TAMBANI, 2011).

Como vantagem, comparado a outros processos de tratamento como o químico, fotoquímico ou biológico, podem ser citadas: alta solubilidade em água, estabilidade térmica

(mesmo sendo processos exotérmicos), fácil armazenagem, não produção de lodos (diferente de processos biológicos) e disponibilidade comercial (LEGRINI *et al.*, 1993 *apud* YASSUMOTO *et al.*, 2009). Contudo, outros processos conseguem melhores resultados de degradação e mineralização dos contaminantes ao acrescentar catalisadores na reação, como no processo Fenton.

2.3.1.3 Reação Fenton

A reação de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) remota de 1894 quando Henry J. H. Fenton descreveu uma reação utilizando íons ferrosos como catalisadores na oxidação de ácido tartárico, principal ácido do vinho, na presença de peróxido de hidrogênio (FENTON, 1894). Esse estudo foi pioneiro em posteriormente outros trabalhos do mesmo autor, os quais demonstraram que a combinação de Fe^{2+} com H_2O_2 era eficiente no processo de oxidação de moléculas orgânicas. Muitos outros autores deram continuidade aos estudos empregando o chamado Reagente Fenton com excelentes resultados, sendo esse Processo Oxidativo Avançado ainda um dos mais empregados até hoje.

O mecanismo de reação é descrito por Sychev e Isak (1995) como um conjunto de reações consecutivas entre o íon ferroso (Fe^{2+}) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), sendo este o mais usualmente aceito para descrever a reação de formação dos radicais hidroxila com vias à mineralização de qualquer composto. O mecanismo é expresso na Equação 4.



Uma vez que não exista substrato, o radical hidroxila irá oxidar uma segunda molécula de ferro (Equação 5) e prótons serão adicionados seguido da formação de água (Equação 6), indicando a forte dependência do pH da solução na reação, de modo que apenas em condições reacionais ácidas o oxidante predominante será a hidroxila:



Mesmo diante do mecanismo da reação, vale salientar que a aplicação de sais de ferro (II) (utilizados como catalisadores da reação) exige uma correção e controle do pH, uma vez que em pH muito ácido ocorre a precipitação do ferro em forma de Fe^{3+} (íon férrico), que acaba por se dissolver facilmente no meio e impedir a reciclagem do reagente em excesso (se

for o caso) (ELSHAFEI *et al.*, 2010). Outra questão importante que vale ser levada em consideração durante a reação de Fenton é que o pH também irá influenciar o peróxido de hidrogênio uma vez que a faixa de pH ideal de trabalho deve ser inferior à 4,5, e estudos comprovam a drástica decomposição desse reagente em pH alcalino (PERES *et al.*, 2008).

Ainda sobre a precipitação do ferro e reciclagem do mesmo, sabe-se que o limite máximo da concentração de ferro permitida para o lançamento de uma água tratada é de 0,3 mg.L⁻¹. Contudo, esse valor foi estabelecido mais por questões estéticas e econômicas, uma vez que o aumento da concentração de ferro utilizada no tratamento tem um impacto direto no custo de operação de um tratamento, do que por questões fisiológicas. Já o ferro é um nutriente indispensável à saúde humana (MALATO *et al.*, 2002).

A remoção do ferro residual após o tratamento de efluente via processos oxidativos que o empreguem pode ser realizada através de clarificação, filtração ou coagulação, nesse último caso a remoção de cor e turbidez do efluente tratado também ocorre, o que garante a adequação da água a outros parâmetros preditos por lei (MALATO *et al.*, 2002).

2.3.1.4 Reação de Foto-Fenton

O processo de Foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV) combina a reação de Fenton com a aplicação de irradiação ultravioleta (UV) com vias a maximizar a geração de radicais hidroxila no meio que possibilitarão uma maior mineralização do composto poluente. Tecnicamente esse acréscimo de irradiação acaba por acelerar a produção da •OH no meio e a reação processa-se cineticamente mais rápida (STALIKAS *et al.*, 2001).

Teodosio (2010) explica que o processo de Foto-Fenton corresponde a uma reação redox onde ocorre a geração de um mol do radical •OH para cada mol do H₂O₂ que é utilizado na reação. Em linhas gerais o mecanismo é descrito conforme a Equação 7, onde nesse processo a radiação UV acelera a fotólise do H₂O₂ de forma a gerar uma maior eficiência através da degradação dos compostos orgânicos pela contínua regeneração do Fe²⁺ via foto-redução do Fe³⁺, continuando o mecanismo expresso na Equação 7 para a reação de Fenton.



Nessa reação além da concentração de peróxido de hidrogênio e do íon ferroso, a irradiação UV se torna um parâmetro importante para que a reação se processe adequadamente. Muitas vezes esse tipo de processo pode ser conduzido em reatores com lâmpadas que simulam essa irradiação do espectro UV, como no caso deste estudo, mas em outros pode ser empregado também a aplicação direta de luz solar incidente (SILVA *et al.*, 2004), o que acaba por baratear o custo do processo e garantir bons resultados. Visando estudos da reação de Foto-Fenton aplicando com radiação solar baseia-se que a Figura 2 apresenta os valores do total diário de irradiação solar global incidente no território brasileiro (PEREIRA *et al.*, 2006), focando na área do Nordeste do país que apresenta uma maior incidência de luz solar.

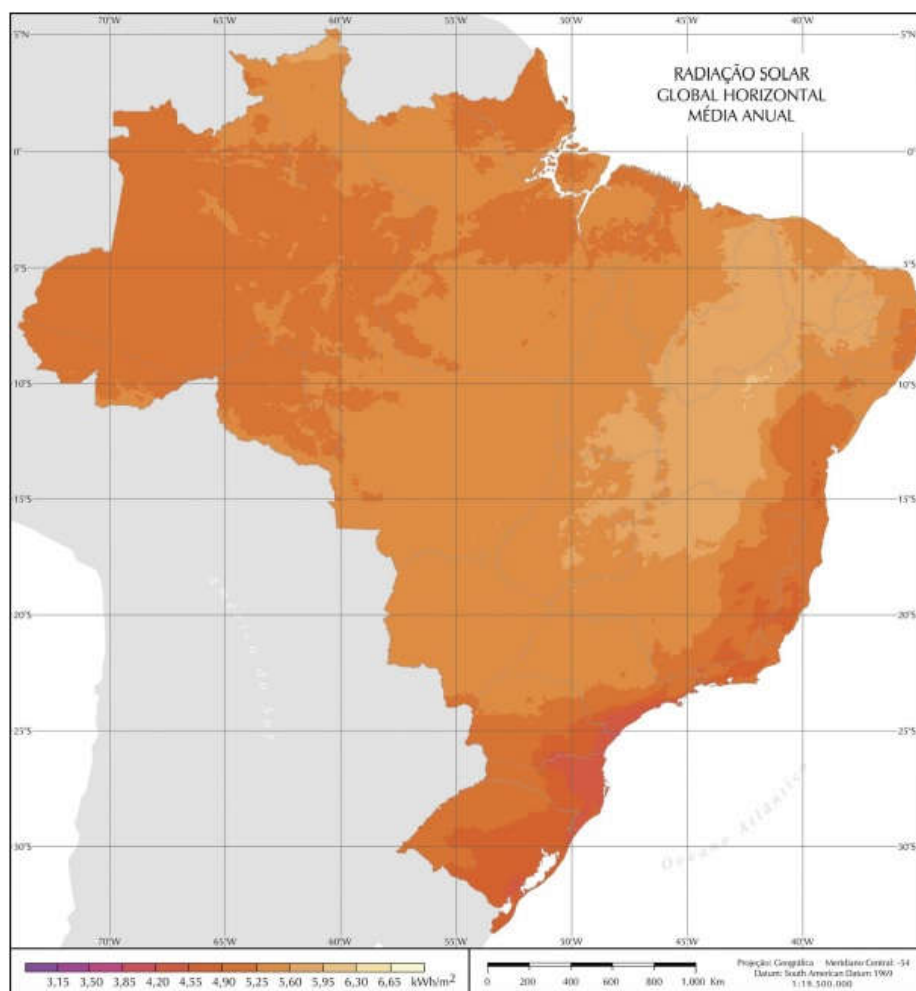


Figura 2 - Média anual do total diário de irradiação solar global incidente no território brasileiro. Fonte: Pereira *et al.* (2006).

Ao observar o mapa é nítida que existem diferentes características climáticas no Brasil, pode-se observar ainda, que a média anual de irradiação global apresenta boa uniformidade, com médias anuais relativamente altas em todo país, com máximo valor de irradiação global de $6,5\text{kWh.m}^{-2}$ que ocorre no norte do Estado da Bahia, próximo à fronteira com o Estado do Piauí, justificando assim a escolha da faixa de incidência de irradiação dessa localidade no mapa (PEREIRA *et al.*, 2006).

2.4 DEGRADAÇÃO DO P-NITROFENOL VIA POA

Muitos tipos de técnicas vêm sendo empregadas para o tratamento do p-Nitrofenol (PNF) e na Tabela 2 podem ser vistos alguns dos mais recentes estudos utilizando as mais diferentes técnicas.

Tabela 2 - Algumas técnicas de tratamento de p-Nitrofenol encontradas na literatura.

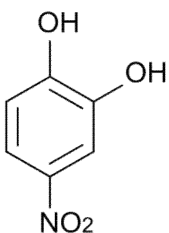
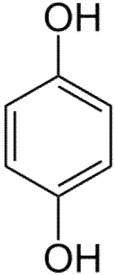
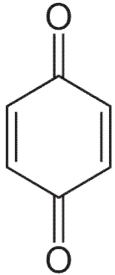
Técnica de tratamento	Autor
Adsorção	Barbosa <i>et al.</i> (2014)
Oxidação Fotocatalítica	Méndez <i>et al.</i> (2015)
POA + Oxidação Aeróbica Convencional	Ramteke; Gogate (2015)
Ferro de valência zero	Nakatsuji, Salehi e Kawase (2015)
	Tang <i>et al.</i> (2015)
Processo eletroquímico	Xie <i>et al.</i> (2016)

Alguns autores empregam POA para tratar o PNF com ótimos resultados, como no caso de Du, Zhou e Lei (2006) que aplicaram Foto-Fenton, Liu *et al.* (2010) e ainda Herrera-Melián *et al.* (2012) que usaram Fenton, Foto-Fenton e Foto-Catálise. Contudo, todos esses autores encontram intermediários sendo formados durante a reação de oxidação corroborando o que já foi dito anteriormente sobre formação de outros compostos durante a reação, mas não quantificaram os intermediários.

2.4.1 Formação de Intermediários durante a degradação

Durante um processo de oxidação dos compostos orgânicos são formados compostos intermediários que podem acabar por ser mais perigosos que o próprio composto de partida. O p-Nitrofenol não foge à essa regra e Tasseroul *et al.* (2012) ao investigar a oxidação do PNF identificaram como os principais compostos intermediários aromáticos da degradação dos compostos apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Principais intermediários aromáticos formados na degradação do PNF

Composto	p-Nitrocatecol (PNC)	Hidroquinona (HQ)	p-Benzoquinona (PBQ)
Símbolo			
	PNC	HQ	PBQ

Particularmente para o PNF a degradação tende a formar ainda alguns outros compostos intermediários como descrevem os estudos apresentados na Tabela 4.

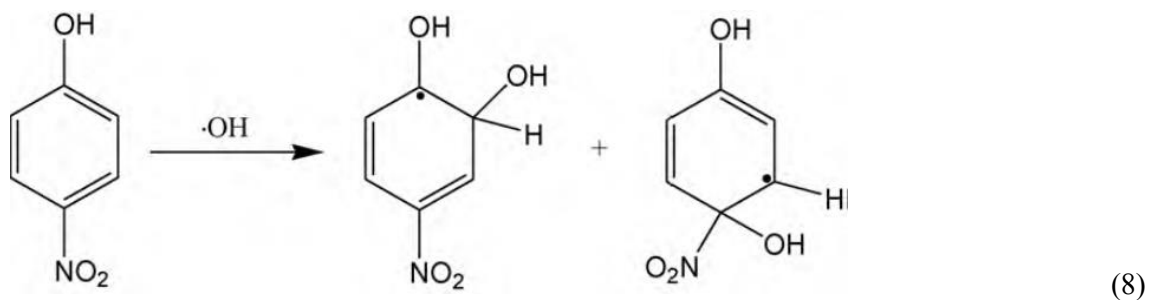
Tabela 4 - Formação de intermediários durante diferentes POA de degradação do PNF.

Autores	Processo	Intermediários
Oturan <i>et al.</i> (2000)	Eletro-Fenton	p-Nitrocatecol
		Benzoquinona
		Hidroquinona
		1,2,4-trihidroxibenzeno
		4-Nitropirolgalol
Du, Zhou; Lei (2006)	Fotofenton	p-Nitrocatecol
		Benzoquinona
		Hidroquinona
		Ácido fumárico

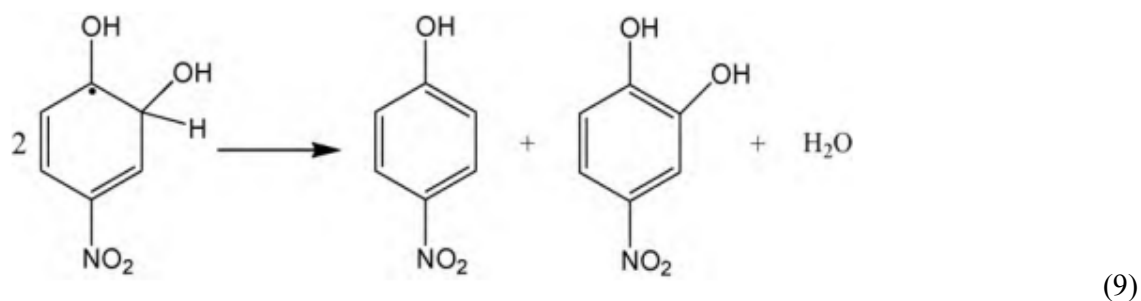
Tabela 4 - Formação de intermediários durante diferentes POA de degradação do PNF (cont.).

Autores	Processo	Intermediários
Liu <i>et al.</i> (2010)	Eletrólise de descarga luminescente	Ácido oxálico
		Hidroxiquinol
		4-Nitropirogalol
		p-Nitrocatecol
		Benzoquinona
Yu, Hu; Wang (2010)	Radiação Gama na presença de H ₂ O ₂	Hidroquinona
		Hidroxiidroquinona
		p-Nitrocatecol
		Benzoquinona
		Hidroquinona
Herrera-Melián <i>et al.</i> (2012)	Fenton Foto-fenton Fotocatálise	Ácido fórmico
		Ácido oxálico
		4-Nitrocatecol
		Hidroquinona
		4-Nitrocatecol
Qiu <i>et al.</i> (2014)	Eletrólise O ₃ Eletrolise/O ₃	Benzoquinona
		Hidroquinona
		Acido fumárico
		Ácido oxálico
		Catecol
		Hidroquinol
		5,4-aminofenol
		Fenol

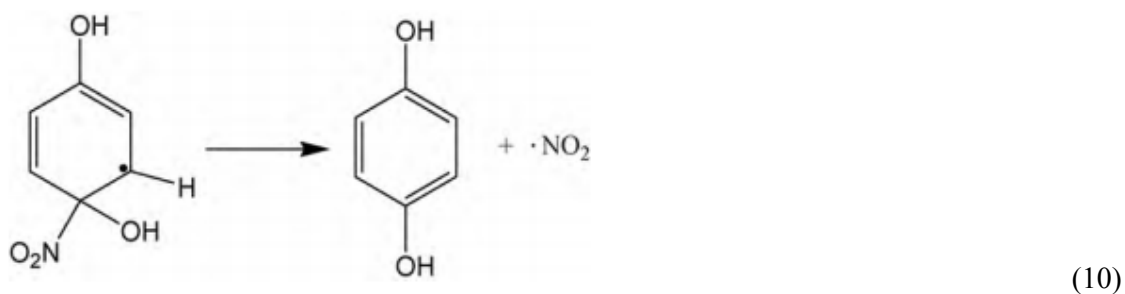
A rota de degradação do PNF com formações de intermediários é descrita por Liu *et al.* (2010) que asseguram que a formação de intermediários durante a oxidação do PNF utilizando H₂O₂ é atribuído às reações de substituição eletrofílicas dos radicais hidroxila formados durante a reação, uma vez que o PNF contém dois substituintes, •OH e NO₂. Os radicais hidroxila atacam preferencialmente a posição orto em relação ao grupo •OH devido à alta natureza eletrofílica dos radicais hidroxila (Equação 8):



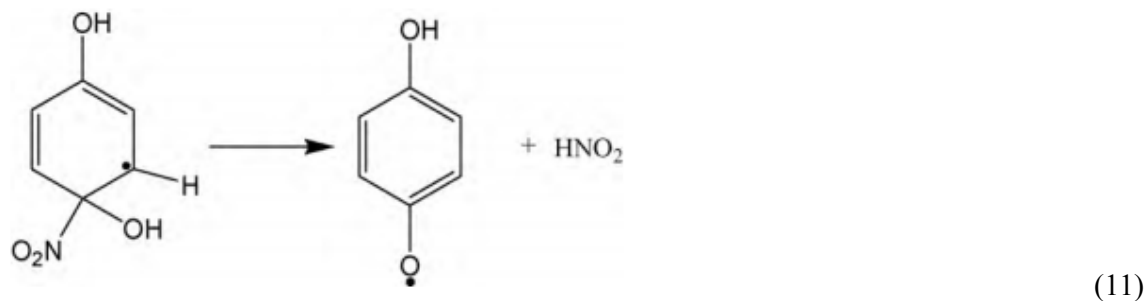
Segundo o mesmo autor a geração do PNC pode ser explicada devido à desproporcionação do orto-aduto resultante, conforme pode ser observado na Equação 9:

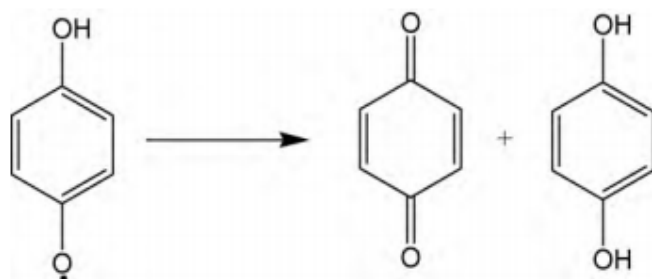


Posteriormente a formação da HQ pode ser explicada pela eliminação do radical $\cdot\text{NO}_2$ na posição para, conforme pode ser observado na Equação 10 (LIU *et al.*, 2010):



Segundo Liu *et al.* (2010) ocorre um efeito combinado entre o radical $\cdot\text{OH}$ e o radical $\cdot\text{NO}_2$ fazendo com que PNC seja o produto formado em maior abundância. Posteriormente, os intermediários sofrem hidrólise, conforme as Equações 11 e 12:





(12)

E, no final do processo têm-se hidroquinona e p-benzoquinona como últimos intermediários aromáticos formados antes de sua conversão em ácidos carboxílicos, e posterior mineralização em CO₂ e água.

Ainda segundo Liu *et al.* (2010), a identificação dos intermediários pode ocorrer em Cromatógrafo de Massa ou em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Alguns outros autores utilizaram diferentes técnicas para essa identificação a fim de observar a formação desses compostos durante ou ao final da reação, contudo o uso da CLAE é bastante citado na literatura (YU, HU; WANG *et al.*, 2010; HERRERA-MELIÁN *et al.*, 2012; QIU *et al.*, 2014).

2.5 METÓDOS ANALITICOS

2.5.1 Carbono Orgânico Total

O Carbono Orgânico Total (COT), que em face à sua remoção vai representar a mineralização da matéria orgânica presente na amostra, é a representação quantitativa da concentração de Carbono Orgânico (CO) em todas as formas orgânicas numa amostra (APHA, 1995). É um tipo de análise quantitativa que fornece a concentração total de Carbono na amostra, mas não fornece dados mais precisos como seu estado de oxidação.

A análise ocorre em analisadores de Carbono através da completa combustão da matéria orgânica da amostra até sua mineralização em CO₂ e água, onde posteriormente ocorre a determinação da concentração através da absorção numa solução de hidróxido de potássio (KOH). É uma análise rápida, que emprega pequenas quantidades de amostra. Durante o processo, o equipamento utiliza calor, oxigênio, radiação UV, agentes oxidantes, até a completa conversão do CO nos produtos mineralizados (TEODOSIO, 2010).

2.5.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A Cromatografia é um processo de separação físico-química muito empregado em processos químicos que se baseia em fenômenos físicos de adsorção e partição, considerada uma técnica muito eficiente para separação dos mais diversos compostos, independentemente do seu estado físico, uma vez que essa técnica pode envolver duas fases. De um modo geral a técnica baseia-se na adsorção do composto em estudo (fase móvel) pela fase estacionária (SCHULER, 2004).

Em cromatografia líquida, o caso desse estudo, a fase móvel é um líquido (como água, metanol ou acetonitrila), sendo a técnica conhecida como Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). A escolha do emprego da CLAE para estudos de Processos Oxidativos Avançados se dá pelo fato de que os compostos estudados são dificilmente quantificados por outras técnicas analíticas, além de a CLAE garante precisão, quando o sistema esta bem organizado para funcionar e o método utilizado é validado.

Segundo Schuler (2004), o emprego da CLAE requer a utilização de algumas fases, tendo destaque para a escolha do método analítico, que pode ocorrer através estudos da literatura e testes no cromatógrafo até conseguir uma boa resolução e separação dos picos de compostos da fase móvel.

2.5.3 Toxicidade Aguda

A toxicidade aguda é descrita como a “propriedade do agente tóxico de causar efeitos deletérios a organismos vivos após um curto período de exposição dos mesmos a esse agente” (CETESB, 2001). A avaliação da toxicidade (ou ecotoxicidade) do efluente no pós-tratamento torna-se uma importante ferramenta no controle da qualidade das águas. Os testes de toxicidade caracterizam-se como ensaios de laboratório com a finalidade de determinar qualitativamente a toxicidade das amostras testadas, sendo importantes ferramentas com as quais pode-se avaliar a qualidade das águas e a carga poluidora de efluentes em detrimento a análises físico-químicas quantitativas e qualitativas tradicionais, como análises de sólidos totais, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), metais, entre outras, que apresentam limites máximos de lançamentos expressos nas

legislações, mas não são capazes de dar informações acerca de como essas substâncias podem afetar os organismos vivos (COSTA *et al.*, 2008).

A toxicidade está diretamente relacionada a outros aspectos individualmente quantificáveis, como teor de metais e presença de compostos orgânicos os quais, muitas vezes, acabam por apresentar dificuldade de detecção apenas por análises físico-químicas convencionais (BETTINARDI, 2009).

Uma vez que as amostras de efluentes apresentam uma natureza química muito complexa, especialmente se falando em efluentes industriais, muitas vezes torna-se extremamente custoso. Além de analiticamente inviável, tentar detectar, identificar e quantificar todas as espécies químicas contidas nas amostras torna o teste de toxicidade extremamente valioso para dar resultados sobre cargas de substâncias tóxicas presentes nas amostras (COSTA *et al.*, 2008).

Esse tipo de ensaio é amplamente utilizado de forma regulamentada nos Estados Unidos e na Europa desde a década de 80 do século passado. Estudos relatam os primeiros ensaios onde utilizava-se algas e algumas bactérias como um indicador biológico a fim de avaliar a mortalidade da espécie observada (GOMES, 2007).

A Legislação Brasileira exige que ensaios ecotoxicológicos, os quais visam “que visam determinar o efeito deletério de agentes físicos ou químicos a diversos organismos aquáticos”, sejam realizados antes do lançamento de efluentes em corpos receptores (BRASIL, 2006). São uma das condições para a qualidade das águas a ausência de efeito tóxico agudo à organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método cientificamente reconhecido (BRASIL, 2011).

Entre os ensaios de toxicidade aplicados ao tratamento de efluentes, entra em destaque o que utiliza a bactéria luminescente *Vibrio fischeri*, enterobactéria, Gram negativa, pertencente à família *Vibrionaceae* (POLEZA, 2008). Nesse ensaio é medida a emissão de luz antes e depois da exposição da bactéria à amostra, em condições padronizadas e controladas, por um período de 15 a 30 minutos. E o que se busca avaliar é a redução da emissão de luz entre as duas medições, sendo este resultado reflexo da inativação do microrganismo (CETESB, 2001).

Para realização destes ensaios alguns fatores devem ser levados em consideração para não gerar falsos positivos na sua amostra. Os fatores que vão diretamente influenciar nos resultados dessas análises são:

- Potencial hidrogeniônico (pH): a faixa de pH suportável por esses microrganismos está entre 6 e 8,5, onde qualquer amostra com pH superior ou inferior a essa faixa pode apresentar um efeito tóxico gerando inativação e/ou morte dos microrganismos;
- Cor: amostra com coloração ou com alta turbidez geram perdas de luminescência provocando absorção ou dispersão da luz;
- Oxigênio dissolvido (OD): valores de OD inferiores à 0,5 mg.L⁻¹ também geram morte da bactéria;
- Salinidade: faz-se necessário o ajuste osmótico das amostras quando estas apresentam concentrações de NaCl inferiores fora da faixa de 20 a 50 mg.L⁻¹;
- Outros interferentes: concentrações superiores à 100 mg.L⁻¹ de substâncias nutritivas de rápida degradação, que acabam por provocar inibição da luminescência independente dos contaminantes da amostra (CETESB, 2001).

Ainda sobre a influência do pH sobre os resultados de ensaios de toxicidade, Nałecz-Jawecki; Sawicki (2003) estudaram a influência do pH do p-Nitrofenol na toxicidade em Microtox®. Como resultado do EC50 (dose máxima em que ocorre a morte de metade da população de microrganismos do teste) a 15 minutos para pH 6,0 e 7,0 não há grande diferença na concentração do composto suportável pela bactéria, sendo entre $60,9 \pm 9,1$ e $73,6 \pm 14,9$ µmol.L⁻¹ nesses valores de pH. Para o ensaio realizado com pH = 8,0, porém observa-se um nítido aumento da dose de composto suportável pela bactéria (275 ± 62 µmol.L⁻¹), o que vem a comprovar que o pH mais básico é o ideal para que o teste seja realizado, uma vez que um meio mais ácido proporciona uma maior mortalidade das bactérias e dá um falso positivo ao resultado.

Apesar de regulamentados, vale ressaltar que como os testes de toxicidade são realizados em microrganismos, há muita dificuldade em extrapolar os resultados obtidos para escala de efeito nos seres humanos. Contudo, esses testes não substituem as análises físico-químicas, acabando por transformar os referidos testes em complementos de grande importância nas análises usuais (COSTA *et al.*, 2008).

2.6 OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS

2.6.1 Delineamento Composto Central Rotacional

Uma ótima forma de otimizar os parâmetros de estudos nos POA, a fim de elevar a eficiência do tratamento com vistas a uma determinada resposta é a aplicação de técnicas de delineamento experimental (MORAVIA, 2010). Gewehr *et al.* (2013) aplicaram análise multivariada em seu estudo no tratamento de lixiviado de aterro sanitário utilizando processo Fenton, enquanto que Almeida *et al.* (2015) usaram Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) em seu estudo sobre o tratamento terciário de efluente de um frigorífico usando processo Fenton associado à Coagulação.

O DCCR, técnica também empregada por Brandão (2012), é considerado um delineamento ótimo por Mateus *et al.* (2008), apresentando como vantagem o fato de acabar por dar ao pesquisador para a sua realização. Além disso, outra vantagem é a busca do ponto que gera a resposta ótima (Ponto Ótimo – PO) experimental, outras características positivas são:

- número menor de tratamentos em relação aos fatoriais completos;
- pode ser realizado sequencialmente, de forma a obter uma otimização do sistema.

Segundo Mateus *et al.* (2008), a metodologia desse tipo de planejamento consiste basicamente em um grupo de procedimentos estatísticos e matemáticos, que avalia as interações entre uma ou mais variáveis dependentes (respostas) com inúmeras variáveis independentes (fatores), sendo uma técnica amplamente empregada desde a década de 1950 para modelagem de diversos processos industriais.

2.7 MODELAGEM CINÉTICA

2.7.1 Modelagem Cinética da Oxidação do p-Nitrofenol

Segundo Oliveira (2014), muitos modelos cinéticos são apresentados na literatura para explicar reações que envolvem soluções multicomponentes e, em geral, são utilizados devido

à dificuldade de acompanhar e quantificar o comportamento das espécies químicas intermediárias envolvidas nos mecanismos reacionais de um processo oxidativo. Muitos desses modelos estão especialmente relacionados a acompanhar o avanço da Demanda Química de Oxigênio (DQO), da Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) ou do Carbono Orgânico Total (COT) nas reações.

Li *et al.* (1991) propuseram um modelo de interesse especial para reações acompanhadas pelo avanço do COT chamado de *Lumped Kinetic Model* (LKM), do inglês, em tradução livre, modelo cinético agrupado. A finalidade inicial do modelo foi estudar processos de oxidação úmida catalítica de compostos orgânicos, tendo sido adotado como forma de descrever o perfil de concentração residual total, em termos de Carbono Orgânico Total contido na fase líquida.

Em linhas gerais, a proposta do modelo cinético agrupado descreve que as oxidações dos componentes orgânicos ocorrem em etapas paralelas de acordo com o esquema exposto na Figura 3 (LI *et al.*, 1991).

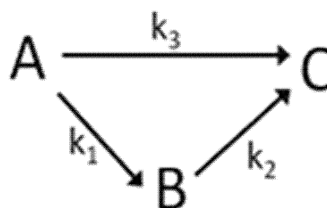


Figura 3 - Mecanismo proposto pelo modelo LKM.

Nesse mecanismo ‘A’ as reações diferentes reações respondem ao mecanismo de primeira ordem, que engloba o contaminante inicial de estudo e os intermediários susceptíveis a oxidação, enquanto que ‘B, representa todas as espécies orgânicas refratárias decorrentes da oxidação de ‘A’ e ‘C’ envolve todo o dióxido de carbono formado da oxidação completa das espécies orgânicas, ou seja, a mineralização completa dos compostos em CO₂ e água.

Verenich e Kallas (2002) utilizaram esse modelo em seu trabalho sobre a oxidação úmida de águas residuárias com elevada carga orgânica, enquanto que Martins, Lopes e Quinta-Ferreira (2008), aplicaram em seu trabalho sobre a ozonização catalítica de águas residuárias do processamento de azeite de oliva. Em estudos sobre a aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de composto orgânicos únicos, como no caso deste

estudo, pode-se citar os trabalhos de Oliveira (2014), que utilizou esse modelo para avaliar a mineralização do p-cresol, Amaral (2014), para estimar a mineralização do fenol e Teodosio (2015), para quantificar a mineralização da hidroquinona.

3 MATERIAS E MÉTODOS

3.1 SOLUÇÃO MODELO ESTUDADA

A solução modelo estudada neste trabalho experimental foi preparada para uma concentração inicial (Ci) de 500 mg.L⁻¹ de p-Nitrofenol (PNF) a partir de um reagente puro da marca *Sigma-Aldrich*® (99% de pureza) em água destilada e filtrada com filtro de 0,45µm da marca Fioroni®.

3.2 REAGENTES ANALÍTICOS

Os reagentes utilizados nos ensaios experimentais estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 - Reagente analíticos utilizados nos ensaios experimentais.

Reagentes	Característica	Marca
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	100vol	Merck
Sulfato Ferroso Heptahidratado (FeSO ₄ ·7H ₂ O)	PA	Panreac®
Sulfito de Sódio (Na ₂ SO ₃)	PA	Panreac®
p-Benzoquinona	99% de pureza	Fluka®
p-Nitrocatecol	99% de pureza	Sigma-Aldrich®
Hidroquinona	99% de pureza	Sigma-Aldrich®

3.3 METODOLOGIA ANALÍTICA

3.3.1 Determinação do Carbono Orgânico Total

Para avaliar a remoção de Carbono Orgânico Total (COT) de todas as amostras coletadas nos ensaios experimentais foi utilizado um Analisador de Carbono Shimadzu, modelo TOC-5000. Para obter o resultado do COT o equipamento determinou o valor do Carbono Total (CT) injetando a amostra em um leito de platina com temperatura de

combustão à 700°C até a sua oxidação catalítica em dióxido de carbono (CO₂), em seguida, a amostra injetada reage com o ácido fosfórico (H₃PO₄) a 25% até a completa conversão de todo o carbono inorgânico em CO₂, desse modo sendo determinado Carbono Inorgânico (CI).

As concentrações do CT e CI são obtidas por interpolação utilizando curvas analíticas (área do pico *versus* concentração) realizadas previamente por injeção de padrões para CT e CI no equipamento. O dióxido de carbono produzido, tanto na oxidação catalítica como o proveniente do carbono inorgânico, é quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo (TEODOSIO, 2010). O COT é calculado pela subtração de CT e CI (Método 5310 D do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, APHA, 1998).

3.3.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A fim de determinar a concentração residual de p-Nitrofenol e os intermediários formados durante e ao final das reações, as amostras coletadas durante os ensaios dos planejamentos experimentais e durante os ensaios otimizados foram submetidas a determinação quantitativa por Cromatografia em fase Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Duas técnicas foram realizadas com a finalidade de determinar intermediários aromáticos para todos os ensaios realizados (planejamento experimental e ensaios de otimização) e intermediários ácidos carboxílicos (apenas nos ensaios de otimização).

3.3.2.1 p-Nitrofenol e intermediários aromáticos

Para as análises realizadas no Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia (LEPABE) do Departamento de Engenharia da Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) foi utilizado o Cromatógrafo Hitachi da marca VWR, com detector *Diode Array Detector* (DAD), modelo da bomba Elite LaChrom L-2130, utilizando a coluna CLC-ODS(M)/(C-18) de (250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro da marca Shimadzu®), gentilmente cedida pela Universidade Federal de Pernambuco, a fim de determinar a concentração de p-Nitrofenol e seus respectivos intermediários aromáticos: p-Nitrocatecol, Hidroquinona e p-Benzoquinona.

O modo de eluição usado foi o isocrático, com temperatura do forno de 35°C, volume de injeção de 20 µL. A fase móvel foi composta por 10% metanol e 90% água/ácido fosfórico com um pH ajustado para entorno de 2,2. A vazão da fase móvel foi de 0,75 mL.min⁻¹ e comprimento de onda do detector DAD foi de 280 nm para determinar p-Nitrofenol, 254 nm para determinar p-Benzoquinona e 270 nm p-Nitrocatecol e Hidroquinona (BRANDÃO, 2012).

3.3.2.2 Intermediários ácidos carboxílicos

Para as análises, realizadas no Laboratório de Processos de Separação (LPS) do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), foi utilizado um Cromatógrafo Hitachi Elite Lachrom equipado com detector ultravioleta, utilizando uma coluna Altech AO-100. O modo de eluição foi o isocrático com a coluna operando à temperatura ambiente e o volume de injeção de 15µL. A fase móvel foi composta de H₂SO₄ com 5mM de concentração, o fluxo de 0,5 mL.min⁻¹ e o comprimento de onda do detector UV de 200nm para identificar os ácidos oxálico e oxâmico.

3.3.3 Toxicidade Aguda

O teste de toxicidade aguda, realizado no LAPABE da FEUP, avaliou a inibição da bactéria luminescente *Vibrio fischeri* e foi realizada de acordo com a norma DIN/EN/ISSO 11348-3 (*INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION*, 2005). A bactéria, cultivada na própria FEUP, foi colocada em contato com as amostras à 15°C e a bioluminescência foi medida após um tempo de contato de 5, 15 e 30 minutos num Microtox® modelo 500, sendo considerado apenas o resultado final à 30 minutos de contato.

3.4 GRANDEZAS CALCULADAS

A completa mineralização (formação de CO₂ e H₂O) do p-Nitrofenol é descrita de acordo com a estequiometria da reação (Equação 13):



O volume de peróxido de hidrogênio ($V_{\text{H}_2\text{O}_2}$) utilizado nos ensaios, calculado através da estequiometria da reação que fornece a concentração do peróxido de hidrogênio ($C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mg.L⁻¹)) necessária para a completa degradação do p-Nitrofenol, foi determinado através da Equação 14.

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{L}) = \frac{V_{\text{efluente}}(\text{L}) * C_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{g.L}^{-1})}{\%_{\text{mmH}_2\text{O}_2} * \rho_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{g.L}^{-1}) * 1000} \quad (14)$$

Sendo:

$V_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{L})$ = volume de peróxido de hidrogênio utilizado no ensaio;

$V_{\text{amostra}}(\text{L})$ = volume do efluente utilizado no ensaio;

$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (g.L⁻¹) = concentração do peróxido de hidrogênio utilizado no ensaio;

$\%_{\text{mmH}_2\text{O}_2}$ = percentagem de peróxido de hidrogênio em solução;

$\rho_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{g.L}^{-1})$ = massa específica do peróxido de hidrogênio.

O cálculo da quantidade de sulfato ferroso heptahidratado ($m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$) utilizado nos ensaios foi calculado através da Equação 15:

$$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}(\text{g}) = \frac{V_{\text{efluente}}(\text{L}) * C_{\text{Fe}^{+2}}(\text{g.L}^{-1}) * \text{MM}_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}(\text{g.mol}^{-1})}{\text{MM}_{\text{Fe}^{+2}}(\text{g.mol}^{-1}) * 1000} \quad (15)$$

Sendo:

$V_{\text{efluente}}(\text{L})$ = volume do efluente utilizada no ensaio;

$C_{\text{Fe}^{+2}}$ (g.L⁻¹) = concentração do íon ferroso utilizado no ensaio;

$\text{MM}_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}(\text{g.mol}^{-1})$ = massa molar do sulfato ferroso heptahidratado;

$\text{MM}_{\text{Fe}^{+2}}(\text{g.mol}^{-1})$ = massa molar do íon ferroso.

A massa de sulfito de sódio ($m_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$) utilizada para interromper a reação de Fenton nas amostras submetidas à determinação do COT foi determinado utilizando a Equação 16, onde se considerou 3 vezes a dose estequiométrica:

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_3}(\text{g}) = 3C_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{g.L}^{-1})V_{\text{coleta}}(\text{L}) \frac{\text{MM}_{\text{Na}_2\text{SO}_3}(\text{g.mol}^{-1})}{\text{MM}_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{g.mol}^{-1})} \quad (16)$$

Sendo:

$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (g.L⁻¹) = concentração inicial do peróxido de hidrogênio utilizado no ensaio;

$V_{\text{coleta}}(\text{L})$ = volume de coleta das amostras (ou volume de amostragem);

$\text{MM}_{\text{Na}_2\text{SO}_3}(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$ = massa molar do sulfito de sódio;

$\text{MM}_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$ = massa molar do peróxido de hidrogênio.

Para o cálculo da remoção do Carbono Orgânico Total ($R_{\text{COT}}(\%)$) das amostras coletadas durante os ensaios de degradação do p-Nitrofenol foi utilizada a Equação 17:

$$R_{\text{COT}}(\%) = \left(\frac{\text{COT}_i - \text{COT}}{\text{COT}_i - \text{COT}_{\text{água}}} \right) 100 \quad (17)$$

Sendo:

COT_i = Carbono Orgânico Total em $t_0 = 0$ do ensaio;

COT = Carbono Orgânico Total no instante $t (>0)$ do ensaio;

$\text{COT}_{\text{água}}$ = Carbono Orgânico Total da água utilizada para preparação da solução modelo.

Para o cálculo da degradação do p-Nitrofenol ($X_{\text{PNF}}(\%)$) das amostras coletadas durante as reações de Fenton e Foto-Fenton foi utilizada a Equação 18:

$$X_{\text{PNF}}(\%) = \left(\frac{C_{\text{PNFi}} - C_{\text{PNF}}}{C_{\text{PNFi}}} \right) 100 \quad (18)$$

Sendo:

C_{PNFi} = Concentração de p-Nitrofenol em $t_0 = 0$ do ensaio;

C_{PNF} = Concentração de p-Nitrofenol no instante $t (>0)$ do ensaio.

3.5 EXPERIMENTOS REALIZADOS

Todos os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia (LEPABE) do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

3.5.1 Reação de oxidação via reagente Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Para os ensaios experimentais foi utilizado um reator de vidro encamisado com capacidade de 250 mL ligado a um banho termostático modelo *polysat cc 1* da marca Huber®

com agitação mecânica à 200 rpm realizada em um agitador de placa magnética da marca Falc® com controle de agitação (Figura 4). O monitoramento de temperatura e pH durante a reação foi realizado por pH/T-metro da marca WTW modelo Inolab® e um eletrodo da WTW modelo Sentix 81 inserido por uma abertura na tampa do reator que manteve-se em contato com direto com a amostra durante todo o tempo de reação.

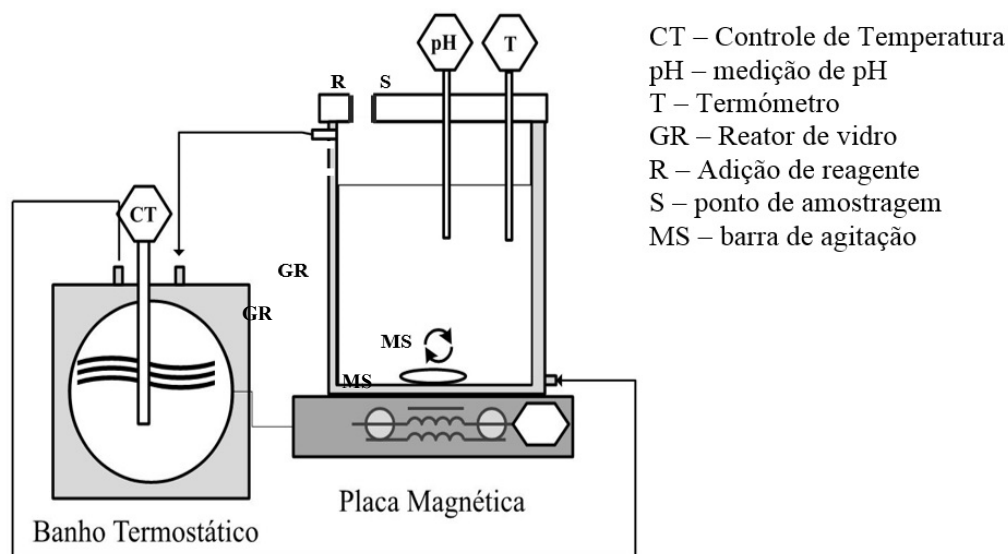


Figura 4 - Aparato experimental para reação de Fenton.

3.5.1.1 Modo de Operação

Para cada um dos realizados ensaios no reator (Figura 5) foi utilizado 0,150 L de volume da solução modelo de PNF preparada, a qual foi adicionada ao reator de vidro encamisado sendo necessária aguardar que a temperatura inicial do ensaio fosse atingida. Posteriormente, foi corrigido o pH inicial do efluente para pH 3,5 ($\pm 0,2$) adicionando-se H_2SO_4 1N.



Figura 5 - Reator de vidro utilizado na reação de Fenton.

O pH foi monitorado durante todos os ensaios com auxílio de um pH-metro cujo eletrodo manteve-se em contato direto com o efluente durante toda a reação através de um orifício situado na parte superior do reator de vidro. O monitoramento da temperatura foi realizado no painel do mesmo pH-metro e a agitação foi mantida fixa em todos os ensaios em 200 rpm através do agitador mecânico (como anteriormente descrito).

Foi coletada uma amostra inicial após a temperatura do sistema alcançar o valor do ensaio e o pH a ser corrigido, sendo esta caracterizada como sendo a concentração inicial do PNF. Imediatamente foi adicionada a massa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ correspondente à concentração de $\text{Fe}^{+2}(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ conforme o ensaio e aguardado um tempo até estabilização do sistema. Então foi adicionado o volume de H_2O_2 correspondente ao ensaio no reator através de uma entrada localizada na parte superior da tampa do reator de vidro (t sendo t_0) e imediatamente começou-se a contar o tempo do processo de oxidação do p-Nitrofenol via Fenton.

O tempo do processo de reação durou 60 minutos contando depois da adição do H_2O_2 ao sistema. Em todos os ensaios experimentais foram realizadas coletas de alíquotas de 10 mL

da amostra para proceder as determinações analíticas, nos tempos apresentados na Tabela 6 onde foi anotado o pH.

Tabela 6 - Tempos de coleta de amostra durante as reações.

Amostragem	t (min)
t0	0
t1	15
t2	30
t3	60

3.5.1.2 Ensaios Preliminares

Numa etapa preliminar, foi realizado um estudo paramétrico visando a influência dos principais parâmetros que têm um efeito direto na reação de Fenton: concentração de peróxido de hidrogênio, pH da reação, concentração do íon ferroso, temperatura e tempo de reação. A partir desses resultados foi possível selecionar os parâmetros e obter os níveis do planejamento experimental a ser realizado.

3.5.1.3 Delineamento Experimental

Conforme os resultados preliminares obtidos foi efetuado um planejamento experimental com a finalidade de determinar a condição otimizada para o tratamento da solução modelo de p-Nitrofenol via reação de Fenton a partir das variáveis em estudo:

- Temperatura – T (°C);
- Concentração de peróxido de hidrogênio – CH_2O_2 (mg.L^{-1});
- Concentração do íon de ferro – $\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}$ (mg.L^{-1}).

O experimento foi conduzido com 2 níveis de modo que as amostras fossem preparadas com diferentes combinações dos níveis de cada variável analisada no processo. Para a preparação das amostras e ordem de execução dos testes foi utilizado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com expansões, seguindo os níveis apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Definição dos níveis a serem estudado no DCCR.

Variáveis	Nível (-1,682)	Nível (-1)	Ponto Central (0)	Nível (+1)	Nível (+1,682)
T (°C)	19,8	30,0	45,0	60,0	70,8
C _{H2O2} (mg.L ⁻¹)	254,4	800,0	1600,0	2400,0	2945,6
C _{Fe2+} (mg.L ⁻¹)	5,9	40,0	90,0	140,0	174,10

A Tabela 8 apresenta a matriz do DCCR adotado, 2³ com expansões.

Tabela 8 - Matriz do DCCR para o planejamento experimental adotado.

Ensaio	T (°C)	C _{H2O2} (mg.L ⁻¹)	C _{Fe2+} (mg.L ⁻¹)
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
PC1	0	0	0
PC2	0	0	0
PC3	0	0	0
E1	-1,682	0	0
E2	+1,682	0	0
E3	0	-1,682	0
E4	0	+1,682	0
E5	0	0	-1,682
E6	0	0	+1,682

PC = ponto central; E = expansão

Para esse experimento, cada uma das amostras coletadas foi submetida as análises de: conversão do COT em analisador de COT, degradação do PNF e formação dos intermediários PNC, HQ e PBQ através de CLAE usando o método cromatográfico descrito, e toxicidade aguda em sistema Microtox®.

3.5.2 Reação de oxidação via processo Foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV)

3.5.2.1 Ensaios Preliminares

Para os ensaios experimentais foi utilizado um reator de vidro com capacidade de 300 mL onde dentro do reator, axialmente e ao centro, foi inserido o tubo de quartzo ligado a um

banho termostatzado para manter a temperatura constante. No interior do tubo encontra-se a lâmpada de mercúrio TQ150 com espectro de emissão entre 220 a 600 nm (com uma irradiação de 500 W/m² no espectro total que corresponde a 60 W/m² no espectro de 300 a 400 nm). A amostra manteve-se em agitação mecânica à 200 rpm realizada em um agitador de placa magnética da marca Falc® com controle de agitação (Figura 6). O monitoramento da temperatura foi realizado através do banho termostático e o pH durante a reação foi realizado por pH-metro da marca WTW modelo Inolab® e um elétrodo da WTW modelo Sentix 81 nas amostras coletadas no tempo de reação.

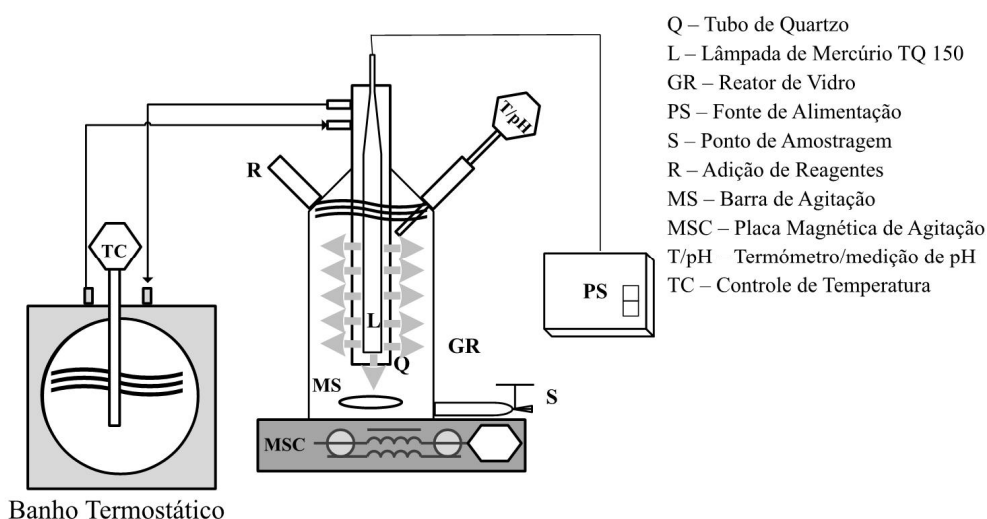


Figura 6 - Aparato experimental para reação de Foto-Fenton.

A partir dos resultados obtidos com a otimização do experimento de oxidação do p-Nitrofenol via reagente Fenton foi realizado um experimento preliminar com as mesmas condições otimizadas para a conversão máxima do Carbono Orgânico Total.

Depois foram fixadas as condições iniciais para o planejamento experimental da degradação e mineralização do PNF via reação Foto-Fenton usando as condições otimizadas de pH, temperatura e concentração do íon ferroso via reação de Fenton.

3.5.2.2 Modo de Operação

Para cada um dos ensaios foi utilizado 0,250 L de volume da solução modelo de PNF preparada que foi adicionada ao reator de vidro. Posteriormente foi corrigido o pH à 3,5 ($\pm 0,2$) adicionando-se H₂SO₄ 1N. Foi coletada uma amostra inicial após o pH ser corrigido, sendo esta a concentração inicial do ensaio. Imediatamente foi adicionada a massa de

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ correspondente à concentração de 85 mg.L^{-1} , conforme estabelecido pela otimização na reação de Fenton, então dentro do reator, axialmente e ao centro, foi inserido o tubo de quartzo com a lâmpada de mercúrio (Figura 7).

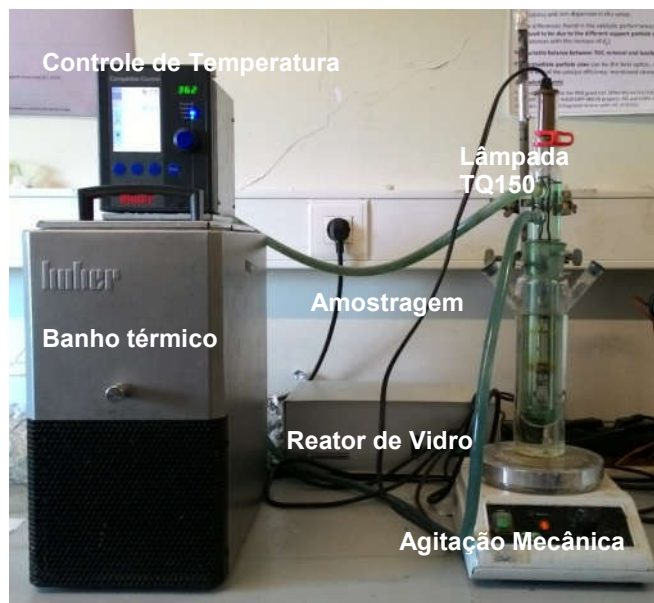


Figura 7 - Instalação utilizada nos ensaios na reação de Foto-Fenton.

Nos ensaios que se pretendeu diminuir a irradiação, fez-se recircular na camisa do tubo de quartzo uma solução de corante verde solofenil com uma concentração predeterminada que corresponde a uma irradiação calculada anteriormente por actinometria (Tabela 9).

Tabela 9 - Concentração de corante utilizado nos ensaios relativamente à irradiação emitida.

Irradiação (W.m^{-2})	Concentração do corante (mg.L^{-1})
46,0	126,0
92,8	105,0
161,4	73,5
230,1	42,2
277,0	20,9

Aguardou-se um tempo até estabilização do sistema em uma temperatura de $57,3 (\pm 2,0)^\circ\text{C}$, conforme estabelecido pela otimização na reação de Fenton, e simultaneamente foi adicionado o peróxido de hidrogênio no reator e ligada a lâmpada para o início da emissão de luz ($t_0 = 0$).

O tempo do processo de reação durou 60 minutos contando depois da adição do H_2O_2 ao sistema e ligação da lâmpada dentro do reator. Em todos os ensaios experimentais foram

realizadas coletas de alíquotas de 10 mL da amostra nos tempos apresentados na Tabela 10. O pH das amostras foi medido em pH-metro externo uma vez que foi impossível fazer esse acompanhamento em loco devido as dimensões do reator.

Tabela 10 - Tempos de coleta de amostra durante as reações.

Amostragem	t (min)
t0	0
t1	5
t2	15
t3	30
t4	60

Para as determinações analíticas foram coletadas 10 mL de amostra para tubos de vidro com pH sendo ajustado à 7,0 ($\pm 0,5$) com NaOH 1N para realizar a determinação da toxicidade aguda, a degradação do composto e a formação dos intermediários. Para a conversão de COT, como foi referido no processo Fenton, a reação foi cessada com a adição de uma determinada massa sulfito de sódio na forma sólida.

Após otimização dos resultados obtidos, efetuada com auxílio do Software 8 da Starsoft, com o delineamento experimental proposto para a reação de Foto-Fenton, foi realizada uma gama de ensaios nas mesmas condições operacionais para a otimização deste processo.

Foram realizados ensaios de:

- Fotólise direta (UV);
- Peróxido de hidrogênio com irradiação (H_2O_2 /UV);
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

Essa etapa foi importante para comparar os resultados obtidos com os resultados do ensaio otimizado no processo Foto-Fenton.

3.5.2.3 Delineamento Experimental

Nesse estudo, foi utilizada a mesma gama de variação da concentração de peróxido de hidrogênio do delineamento experimental via reagente Fenton e foram fixados os parâmetros:

- pH inicial = 3,5;
- Temperatura (condição otimizada) = 57,3 ($\pm 2,0$) °C;
- Concentração do íon ferroso (condição otimizada) = 85 mg.L⁻¹.

A gama da irradiação (I (W.m⁻²)) foi determinada num intervalo de mínimo e máximo (46 e 277 W.m⁻²) dos valores do total diário de irradiação solar global incidente no território brasileiro descrito por Pereira *et al.* (2006). Com o objetivo de encontrar um ponto ótimo onde a concentração de peróxido fosse mínima para uma máxima degradação e mineralização do PNF numa gama de irradiação solar.

O experimento foi conduzido com 2 níveis de modo que as amostras fossem preparadas com diferentes combinações dos níveis de cada variável analisada no processo. Para a preparação das amostras e ordem de execução dos testes foi utilizado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), seguindo os níveis apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Definição dos Níveis a serem estudado no DCCR.

Variáveis	Nível (-1,682)	Nível (-1)	Ponto Central (0)	Nível (+1)	Nível (+1,682)
Irradiação (W/m ²)	46,0	92,8	161,4	230,1	277,0
CH ₂ O ₂ (mg/L)	254,4	800,0	1600,0	2400,0	2945,6

A Tabela 12 apresenta a Matriz do planejamento experimental DCCR estudado.

Tabela 12 - Matriz do DCCR para o planejamento experimental adotado.

Ensaio	I (W. m ⁻²)	CH ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)
1	-1	-1
2	-1	+1
3	+1	-1
4	+1	+1
PC1	0	0
PC2	0	0
E1	-1,682	0
E2	1,682	0
E3	0	-1,682
E4	0	1,682

PC = ponto central; E = expansão

Para esse experimento, cada uma das amostras coletadas foi submetida as análises de: conversão do COT em analisador de COT, degradação do PNF e formação dos intermediários PNC, HQ e PBQ através de CLAE usando o método cromatográfico descrito, e toxicidade aguda em sistema Microtox®. E as amostras obtidas nos ensaios de otimização foram também submetidas a análise de formação dos intermediários ácidos oxálico e oxâmico através de CLAE usando o método cromatográfico anteriormente descrito.

3.5.3 Cinética de Oxidação do p-Nitrofenol

Com objetivo de avaliar a cinética de degradação do p-Nitrofenol (PNF) através dos dois Processos Oxidativos Avançados empregados (Fenton e Foto-Fenton) efetuou-se a avaliação dos dados de conversão do COT obtidos com os experimentos de otimização realizados na etapa anterior, a fim de determinar a constante de velocidade em cada uma das reações envolvidas, usando o modelo cinético agrupado (LKM).

A partir do mecanismo proposto na Figura 3 (índice 2.7.1) foi feito o balanço de massa dos compostos “A” e “B” que são descritos pelas Equações 19 a 24:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2)C_A \quad (19)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (20)$$

Considerando as condições iniciais: $t = 0$, $C_B = 0 = C_A^0$; as soluções das suas equações diferenciais são as apresentadas nas Equações 21 e 22:

$$C_A = C_A^0 e^{-(k_1+k_2)t} \quad (21)$$

$$C_B = \frac{k_1 C_A^0}{k_1+k_2-k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad (22)$$

No tempo t o COT presente na solução é expresso pela soma de C_A e C_B , como apresentado na Equação 23:

$$C_A + C_B = C_{A+B} = COT \quad (23)$$

Tal solução é descrita pela Equação 24:

$$\frac{C_A+C_B}{C_A^0} = \frac{COT}{COT^0} = \left(\frac{k_1}{k_1+k_2-k_2}\right)e^{-k_2 t} + \left(\frac{k_2-k_2}{k_1+k_2-k_2}\right)e^{-(k_1+k_2)t} \quad (24)$$

A Equação 24 representa o modelo cinético para a conversão do COT adotado nesse estudo (o desenvolvimento dessas equações está apresentado no Apêndice A). Para os cálculos dos valores foram utilizados os resultados obtidos para conversão do COT das amostras dos ensaios de otimização para os dois POA (Fenton e Foto-Fenton), sendo estes dados lançados em planilhas e calculados com auxílio do *Solver* da *Frontline Systems* disponível no *Software Microsoft Excel 2013*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERÍSTICAS DA SOLUÇÃO MODELO

A fim de identificar parâmetros importantes para o estudo, foram realizadas algumas análises da solução modelo com concentração de 500 mg.L⁻¹ de p-Nitrofenol. Os resultados das análises estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Características iniciais da solução modelo de PNF estudada.

Parâmetro	Valor
pH (T = 25°C)	4,60 (±) 0,2
Teor de COT (mgC.L ⁻¹)	290,00 (±) 2,0
Toxicidade (%)	47,95

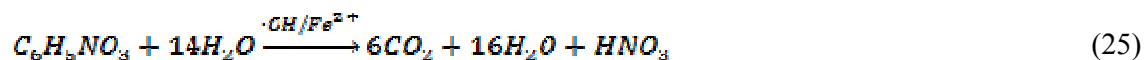
O percentual de toxicidade, representado pelo percentual de inibição da bactéria *Vibrio fischeri* ao composto, foi analisado à pH 7,0 ± 0,5 (teste Microtox®).

Para todos os testes dos planejamentos experimentais para reações de Fenton e Foto-Fenton adotados foi necessário realizar a correção do pH da solução modelo antes do ensaio, uma vez que o pH inicial da amostra foi fixado em 3,5, ou seja, mais ácido que o pH natural do composto em meio aquoso, nas condições analisadas.

4.2 EXPERIMENTOS PRELIMINARES

4.2.1 Variação de peróxido de hidrogênio na reação Fenton

Com a finalidade de avaliar a influência da concentração de peróxido de hidrogênio (CH₂O₂ (mg.L⁻¹)) sobre a mineralização do PNF foram realizados ensaios preliminares partindo-se de variações de CH₂O₂ (mg.L⁻¹) calculadas pela estequiometria da reação (Equação 25) visando a mineralização do composto em CO₂ e água.

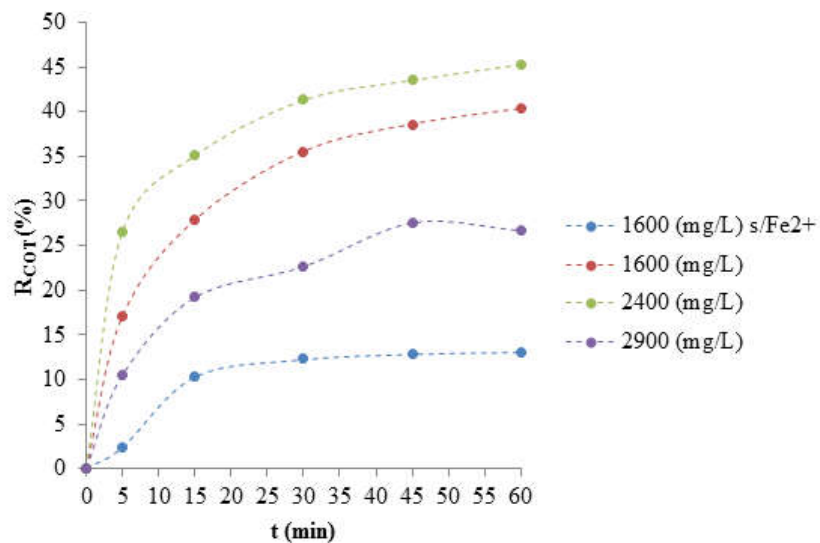


A gama de concentração de H_2O_2 empregada foi de 1600, 2400 e 2900 mg.L^{-1} , respectivamente, correspondentes ao valor 1; 1,5 e 1,8 da estequiometria (Equação 25). Um dos ensaios foi realizado apenas com peróxido de hidrogênio na concentração estequiométrica sem adição de ferro (1600 mg.L^{-1} - s/ Fe^{2+}) com o objetivo de avaliar a remoção do Carbono Orgânico Total (COT) sem processar a reação de Fenton.

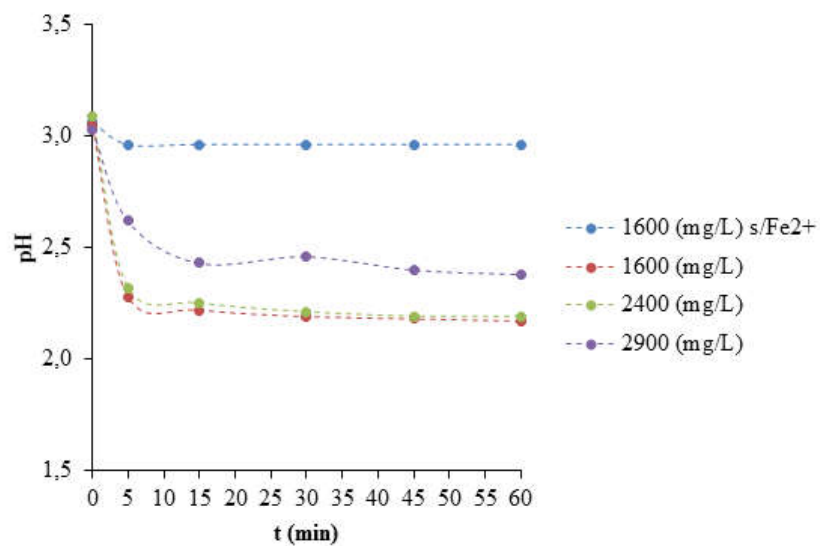
Nesses ensaios a concentração do íon ferroso ($\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}$) foi fixada baseando-se nos estudos de Ma *et al.* (2000) que estudaram a degradação do PNF via processo Fenton e obtiveram mais de 30% de remoção do COT empregando uma $\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}$ de 10 mg.L^{-1} para uma solução modelo com 1mM do PNF. Assim, para uma concentração de 500 mg.L^{-1} (3,59 mM) fixou-se $\text{C}_{\text{Fe}^{2+}} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$.

A temperatura de operação foi fixada em 30°C, o pH em 3,0 e o tempo de reação foi de 60 minutos. Foram coletadas amostras para determinação da remoção do COT ($\text{R}_{\text{COT}}(\%)$) em 0, 5, 15, 30, 45 e 60 minutos de reação, o pH ao longo da reação foi monitorado a fim de avaliar seu decaimento ao longo da reação, uma vez que esse é um parâmetro limitante da reação de Fenton através do qual é possível se ter a noção da formação de ácidos carboxílicos no meio.

A Figura 8a e 8b apresenta a remoção do COT e a variação de pH, respectivamente, ao longo da reação de Fenton para diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio nos ensaios.



(a)



(b)

Figura 8 - Remoção COT (a) e variação de pH (b) ao longo das reações preliminares de Fenton com diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 .

Observa-se na Figura 8a que a reação conduzida com 2400 mg.L^{-1} de peróxido de hidrogênio apresentou as melhores remoções de COT e que para altas concentrações mais alta do peróxido (2900 mg.L^{-1}), nas mesmas condições, ocorre uma diminuição da remoção em comparação com as demais reações processadas. Silva *et al.* (2004), sugerem que isso provavelmente acontece por que o excesso de H_2O_2 pode favorecer a recombinação do radical hidroxila na presença de altas concentrações do reagente formando assim o radical

hidroperóxido ($\text{HO}_2^\cdot$), que possui menor poder de oxidação, como apresentado pela Equação 26, o que implicaria diretamente na baixa conversão do carbono presente no meio.

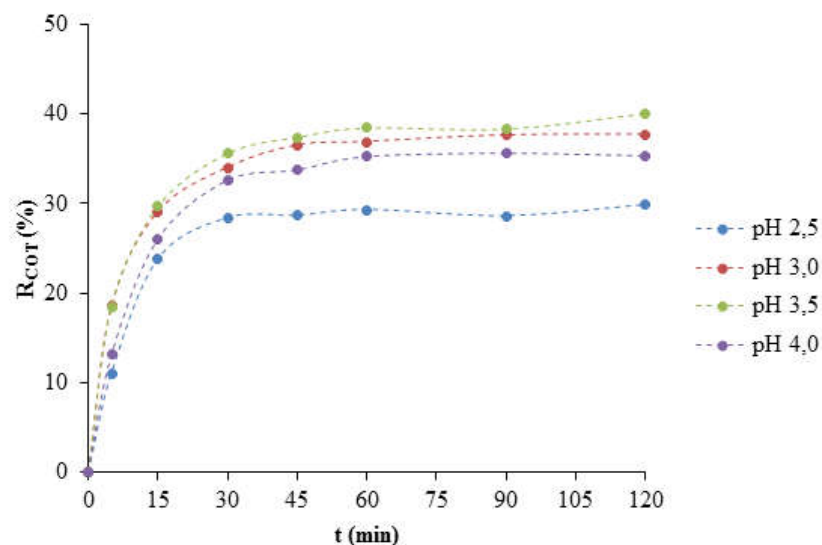


Com relação ao pH, parâmetro apenas monitorado nesse estudo, nota-se (Figura 8b) que para o ensaio sem adição do íon ferroso o decaimento de pH foi mínimo indicando que a reação não se processa significativamente, diferentemente do que acontece nos ensaios com 1600 e 2400 mg.L^{-1} de H_2O_2 acrescidos de ferro, decaindo até $\text{pH} = 2,17$. O ensaio com 2900 mg.L^{-1} de peróxido apresentou redução do pH, mas esta redução não foi tão elevada quanto os demais ensaios de Fenton. Assim, optou-se por estabelecer a gama de estudo no planejamento experimental para valores não muito superiores à faixa estudada nos ensaios preliminares. Para o Ponto Central do planejamento adotado optou-se por escolher a concentração de 1600 mg.L^{-1} .

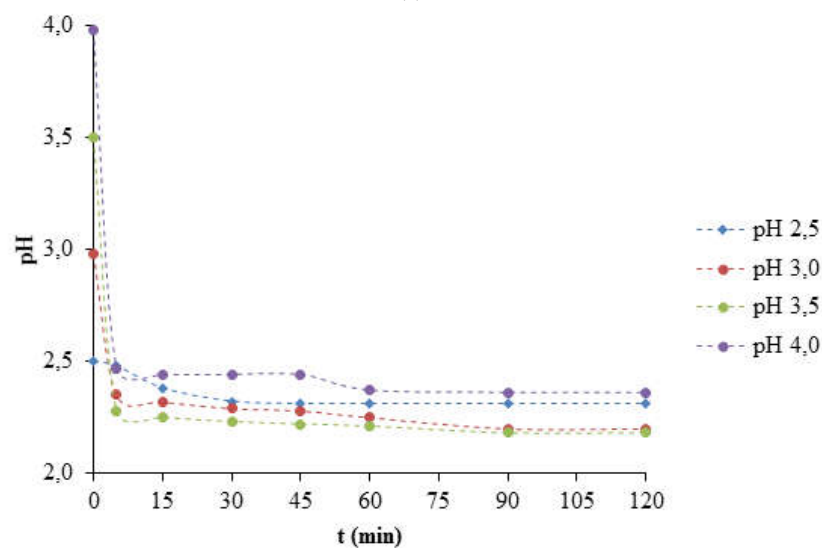
4.2.2 Variação de pH inicial da reação Fenton

Para avaliar a influência do pH na reação, e assim selecionar o pH inicial para os ensaios, estudou-se uma gama de variação de pH entre 2,0 a 4,0, variando em um intervalo de 0,5. Nesses ensaios foram fixadas a temperatura, a $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ e a $\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}$ em, respectivamente 30°C, 2400 mg.L^{-1} e 30 mg.L^{-1} . O tempo de reação foi de 120 minutos com amostragem nos tempos: 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos; para determinação da remoção de COT e acompanhamento do pH da reação. O tempo mais longo de reação foi adotado a fim de avaliar se haveria diferença significativa de remoção do COT entre os tempos de 60 e 120 minutos de reação.

A Figura 9a e 9b apresentam a remoção do COT e a variação de pH, respectivamente, ao longo da reação de Fenton para os diferentes pH iniciais utilizados nos ensaios.



(a)



(b)

Figura 9 - Remoção COT (a) e variação do pH (b) ao longo das reações de Fenton iniciadas com diferentes pH.

Observa-se na Figura 9a que as melhores conversões de COT foram obtidas em pH 3,5, apesar da diferença não ser significativa entre as conversões nos ensaios com pH 3,0 e 4,0. Contudo, nota-se que para um pH inferior à 2,5 a remoção caiu em cerca de 15%, em comparação com os melhores resultados obtidos, indicando que o excesso de acidificação do meio não favorece a reação de Fenton.

Nota-se na Figura 9b que o maior decaimento de pH aconteceu no ensaio realizado à pH inicial 4,0, mas esse resultado não foi amplamente sentido na conversão do COT. No

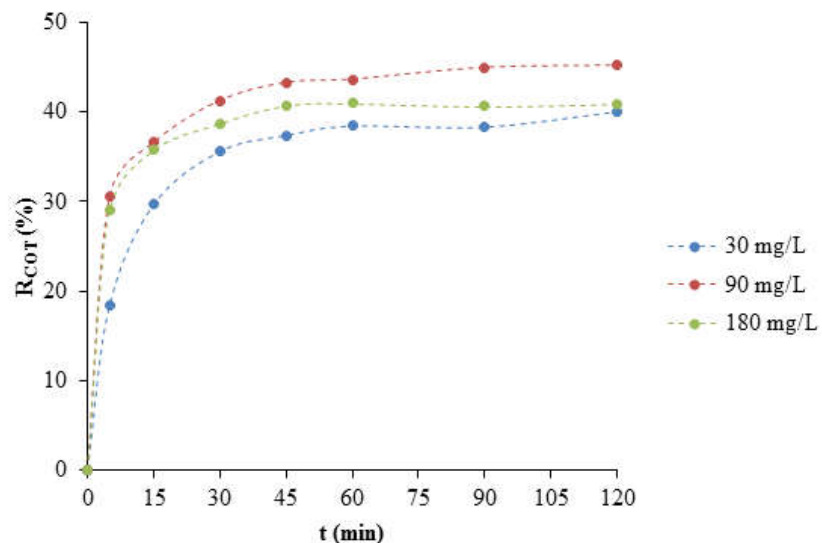
ensaio com pH inicial de 3,5 foram observados os menores valores de pH em comparação com os demais ensaios chegando à $\text{pH} = 2,18$.

Para o planejamento experimental optou-se por fixar o pH inicial dos ensaios em 3,5.

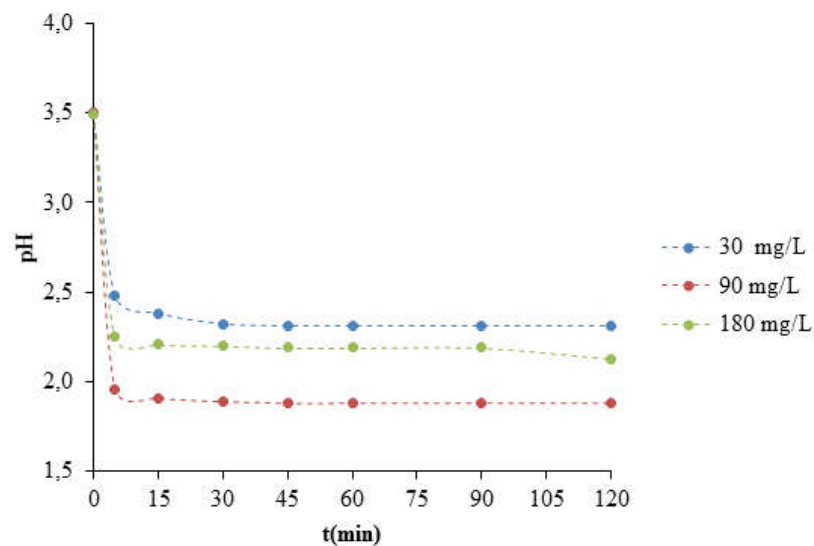
4.2.3 Variação de ferro na reação

Para avaliar a gama das concentrações do íon ferroso a serem estudadas foram realizados ensaios variando a concentração de ferro ($\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}$) em 30, 90 e 180 mg.L^{-1} . Os demais parâmetros dos ensaios (temperatura, a $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ e pH) foram fixos em: 30 °C, 2400 mg.L^{-1} e 3,5, respectivamente. O tempo de reação foi de 120 minutos (a fim de avaliar se haveria diferença significativa de remoção do COT entre os tempos de 60 e 120 minutos) com amostragem nos tempos: 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos; para determinação da remoção de COT e acompanhamento do pH da reação.

A Figura 10a e 10b apresenta a remoção do COT e a variação de pH, respectivamente, ao longo da reação de Fenton para as diferentes concentrações iniciais do íon ferro utilizados nos ensaios.



(a)



(b)

Figura 10 - Remoção de COT (a) e variação de pH (b) ao longo das reações de Fenton com diferentes concentrações iniciais do íon ferroso.

Nota-se na Figura 10a que a maior conversão de COT foi obtida no ensaio com 90 mg.L^{-1} do íon ferroso e que uma concentração mais alta de ferro não favoreceu a remoção. Para o pH (Figura 10b) nota-se que a variação acompanhou o comportamento da remoção do COT sendo que a maior redução ocorreu no ensaio com 90 mg.L^{-1} . Assim, pensando nos custos futuros envolvidos na aplicação desse tipo de reação no tratamento de compostos orgânicos, adotou-se para o planejamento 90 mg.L^{-1} como Ponto Central (PC) dos níveis estudados no DCCR para reação de Fenton.

4.2.4 Tempo de reação

Para avaliar o tempo de parada da reação foram analisados os resultados de conversão do COT para 60 e 120 minutos para as reações de Fenton com diferentes valores de pH inicial (Figura 11) e concentrações do íon ferroso (Figura 12).

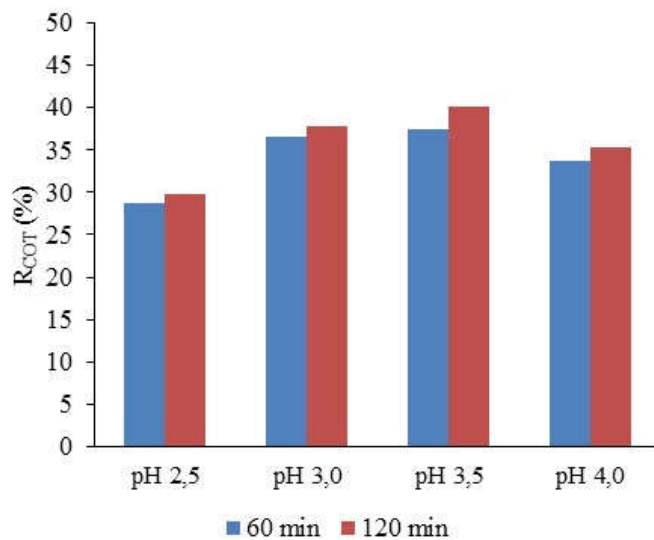


Figura 11 - Remoção percentual de COT nos tempos 60 e 120 minutos das reações de Fenton com diferentes pH inicial.

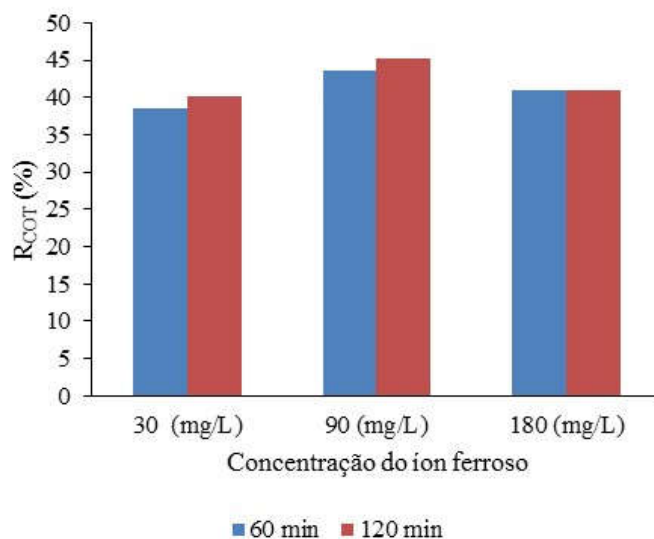


Figura 12 - Remoção percentual de COT nos tempos 60 e 120 minutos das reações de Fenton com diferentes concentrações de ferro.

Nota-se que não há diferença significativa entre os valores de conversão do COT para 60 e 120 minutos de reação. Isso provavelmente acontece por que, como apresentado na cinética dessas reações (Figuras 9 e 10) nesse ponto já acontece o patamar da reação, onde possivelmente o peróxido já foi totalmente consumido e não há mais conversão do carbono presente.

Uma vez que o tempo de reação implica diretamente em um custo adicional energético devido ao uso do reator por mais tempo, e não se obtendo um melhor resultado na remoção do COT, optou-se por manter as reações do planejamento adotando o tempo de reação de 60 minutos.

4.3 DEGRADAÇÃO DO PNF E FORMAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS

Após a aplicação do planejamento experimental para as reações em estudo (apresentado no índice 4.4 nas Tabelas 8 e 12) as amostras foram submetidas à Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) para determinação da degradação do p-Nitrofenol e formação de seus intermediários ao longo do tempo reacional na faixa estudada.

4.3.1 Reação de Fenton

As amostras coletadas nos tempos reacionais dos ensaios realizados no planejamento experimental DCCR adotado para oxidação do p-Nitrofenol via reação de Fenton foram submetidos à CLAE para determinação da degradação do PNF (X_{PNF} (mg.L⁻¹)) e formação de seus intermediários (p-nitrocatecol, hidroquinona e p-benzoquinona) ao longo do tempo de reação. Exemplo de cromatograma está apresentado no Apêndice B.

Para determinação da concentração do PNF nas amostras submetidas à CLAE foi elaborada uma curva de calibração com padrões analíticos pré-estabelecidos de PNF nas concentrações de 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg.L⁻¹ do PNF (Figura 13). As amostras foram diluídas pela metade antes de serem injetadas na coluna para evitar saturação da fase estacionária. O tempo de retenção do PNF na coluna cromatográfica foi de 54 minutos, e as corridas para analisar cada uma das amostras foram realizadas em 75 minutos.

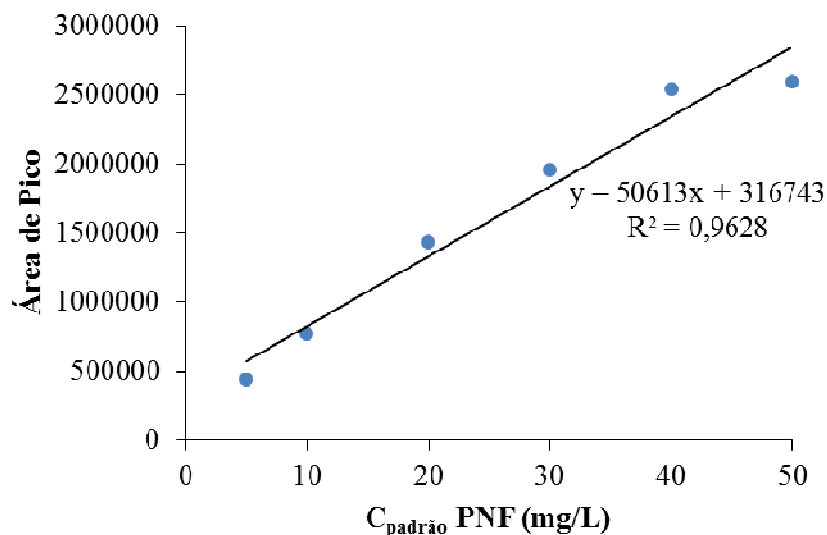


Figura 13 - Curva analítica para validação dos dados obtidos através de CLAE para os padrões com diferentes concentrações de PNP analisadas.

O ajuste foi de $R^2 = 0,9628$ e a equação que descreve a concentração do PNF em relação do área do pico cromatográfico (y) está expressa a seguir (Equação 27):

$$C_{PNF}(mg.L^{-1}) = \frac{\text{área do pico} - 316743}{50613} \quad (27)$$

A Tabela 14 apresenta as concentrações de PNF encontradas nos tempos reacionais $t = 15$ minutos e $t = 60$ minutos (final da reação) para os ensaios do planejamento para reação de Fenton.

Tabela 14 - Degradação do PNF em $t = 15$ min e $t = 60$ min para os ensaios do planejamento DCCR adotado para reação de Fenton.

Ensaio	15 min	60 min
	Concentração (mg.L ⁻¹)	
1	22,495	<5,0
2	<5,0	0,000
3	0,000	0,000
4	0,000	0,000
5	48,216	7,553
6	31,632	<5,0
7	0,000	0,000
8	0,000	0,000
PC1	0,000	0,000
PC2	0,000	0,000
PC3	0,000	0,000
E1	0,000	0,000
E2	0,000	0,000
E3	<5,0	<5,0
E4	0,000	0,000
E5	0,000	0,000
E6	0,000	0,000

<5,0 = valor muito abaixo do limite de detecção da curva analítica para o PNF.

Nota-se pelos dados da Tabela 14 que a degradação do PNF foi quase completa que na maioria dos ensaios realizados no planejamento adotado. Nos ensaios 1, 2, 5, 6 e E3 em 15 minutos de reação ainda existia PNF presente no meio que não havia sido mineralizado ou convertido em outros compostos. A maior concentração de PNF ainda presente foi encontrada no ensaio 5 (30°C, 800 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 140 mg.L⁻¹ de ferro) com mais de 48 mg.L⁻¹ do PNF, decaindo para cerca de 7 mg.L⁻¹ do PNF ao final da reação ($t = 60$), o que pode indicar que baixas temperaturas somadas à baixas concentrações de peróxido não favorecem a reação na faixa estudada de modo que o composto não foi totalmente mineralizado ou convertido em seus intermediários.

Os intermediários (p-nitrocatecol, hidroquinona e p-benzoquinona) foram quantificados utilizando as curvas de calibração feitas com padrões analíticos pré-estabelecidos de cada um dos compostos nas concentrações de 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg.L⁻¹ (apresentados no Apêndice C) e os tempos de retenção dos compostos na coluna foram, respectivamente, de: 34, 18 e 11 minutos.

O ajuste foi superior à 95% de significância para todas as curvas analíticas e as equações que descrevem a concentração do p-nitrocatecol, hidroquinona e p-benzoquinona em relação à área do pico cromatográfico estão expressas a seguir (Equações 28, 29 e 30):

$$C_{PNC} (mg.L^{-1}) = \frac{\text{área do pico}-184237}{27848} \quad (28)$$

$$C_{HQ} (mg.L^{-1}) = \frac{\text{área do pico}-31734}{881,25} \quad (29)$$

$$C_{PBQ} (mg.L^{-1}) = \frac{\text{área do pico}-4053,3}{6561,9} \quad (30)$$

Na Tabela 15 estão apresentadas as concentrações dos intermediários identificados por CLAE nos ensaios realizados no planejamento experimental adotado para reação de Fenton nos tempo $t = 15$ minutos e $t = 60$ minutos.

Tabela 15 – Concentrações dos intermediários p-nitrocatecol, hidroquinona e p-benzoquinona identificados nos ensaios do planejamento DCCR adotado para reação de Fenton em $t = 15$ min e $t = 60$ min para reação de Fenton.

Ensaio	p-nitrocatecol		hidroquinona		p-benzoquinona	
	15 min	60 min	15 min	60 min	15 min	60 min
	Concentração (mg.L ⁻¹)					
1	12,698	<5	0,000	0,000	5,695	5,281
2	<5	<5	0,000	0,000	-	<5
3	0,000	0,000	0,000	0,000	18,178	0,000
4	0,000	0,000	0,000	0,000	11,408	0,000
5	13,185	0,000	0,000	0,000	10,616	0,000
6	21,753	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PC1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PC2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PC3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
E1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
E2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
E3	71,807	<5	0,000	0,000	8,269	0,000
E4	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
E5	0,000	0,000	0,000	0,000	12,595	0,000
E6	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Os resultados da Tabela 15 mostram que:

- O p-nitrocatecol foi formado em algumas ensaios chegando à uma concentração de 71 mg.L⁻¹ aos 15 minutos no ensaio E3 (45 °C, 254,4 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 90 mg.L⁻¹ de ferro) que havia apresentado menos de 5 mg.L⁻¹ de PNF residual (Tabela 14), indicando que a oxidação do PNF foi eficiente, mas ocorreu uma alta formação de compostos secundários. Assim como o p-nitrocatecol, a p-benzoquinona nesse mesmo tempo de reação teve uma concentração de mais de 8 mg.L⁻¹. Vale salientar que em

quase todos os ensaios ao final dos 60 minutos o p-nitrocatecol não se mostrou mais presente indicando sua oxidação, exceto no ensaio 6 (30 °C, 800 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 140 mg.L⁻¹ de ferro) o composto passou de mais de 21 mg.L⁻¹ para cerca de 29 mg.L⁻¹, onde nesse mesmo ensaio ainda foi encontrado cerca de 31,632 mg.L⁻¹ de PNF aos 15 minutos de reação com pouco menos de 5 mg.L⁻¹ aos 60 minutos (como mostra a Tabela 14).

- A p-benzoquinona foi detectada ainda em mais 4 ensaios com destaque para o ensaio 1 (30 °C, 800 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 40 mg.L⁻¹ de ferro) onde a concentração aos 15 e aos 60 minutos quase não se alterou ficando por volta dos 5 mg.L⁻¹ (Tabela 15). Neste mesmo ensaio o PNF apresentou uma concentração residual de 22,495 mg.L⁻¹ aos 15 minutos que decaiu para um valor menor que 5 mg.L⁻¹ ao final da reação em t = 60 min (Tabela 14).
- A hidroquinona não foi detectada em nenhum dos ensaios realizados.

O ensaio de otimização realizado nas condições prevista pelo modelo de remoção do COT (apresentado no tópico seguinte) mostraram uma completa degradação do p-Nitrofenol e não foram identificados intermediários sendo gerados ao longo da reação, indicando que o modelo adotado foi satisfatório no sentido de remover todo o PNF e garantir um efluente sem os intermediários presentes nesse estudo.

Visando avaliar a formação e a degradação dos intermediários ao longo da reação de Fenton foi realizada uma reação nas condições do ensaio experimental que havia apresentado a formação de ambos os intermediários identificados (p-nitrocatecol e p-benzoquinona) e a presença de PNF durante o desenvolvimento da reação. O ensaio selecionado foi o 5 (30 °C, 800 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 140 mg.L⁻¹ de ferro) do planejamento (Tabela 8), contudo, optou-se por utilizar uma temperatura mais baixa (19 °C) para retardar a reação e assim conseguir ter uma boa visualização da cinética da reação (Figura 14).

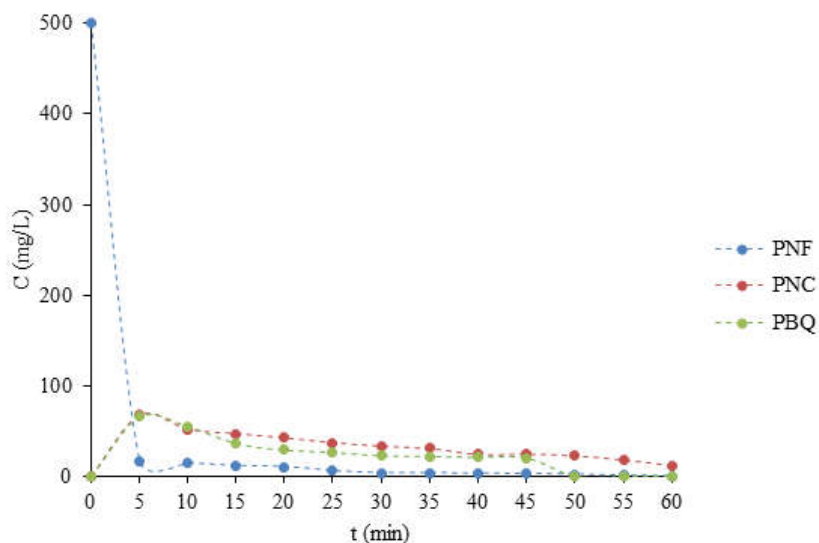


Figura 14 - Degradação do p-Nitrofenol e formação de p-nitrocatecol e p-benzoquinona ao longo da reação.

Nota-se na Figura 14 que já nos 5 minutos de reação o PNF é quase que totalmente degradado, surgindo conjuntamente os dois intermediários com uma concentração maior do que 60 mg.L^{-1} . O comportamento do PNC e da PBQ é quase o mesmo até os 15 minutos quando a PBQ começa a decair indicando sua degradação, enquanto o PNC mantém-se um pouco mais estável por mais tempo. Aos 45 minutos o PNF chega à concentração menor de 5 mg.L^{-1} . E aos 50 minutos a PBQ é totalmente degradada enquanto o PNC ainda permanece na amostra mesmo ao final da reação, embora também esteja com uma concentração inferior também à 5 mg.L^{-1} .

É interessante notar como a formação dos intermediários ocorre conjuntamente à degradação do PNF, mas gerando concentrações quase 90% menores que a concentração de partida da solução modelo. Como não há na legislação brasileira limites de lançamento para concentrações desses intermediários torna-se impossível dizer se a formação destes na reação de Fenton para degradação do PNF pode ser um parâmetro crítico. Mesmo ciente que esses compostos apresentam periculosidade à saúde humana e ao meio ambiente, a falta de um limite de lançamento dificulta resultados aplicáveis, assim, optou-se por realizar análises de toxicidade aguda nas amostras.

Usando a CLAE, Oturan *et al.* (2000) identificaram hidroquinona, benzoquinona e p-nitrocatecol em seu estudo sobre a aplicação de eletro-Fenton na decomposição do PNP, mas os compostos não foram quantificados. Yu, Hu e Wang (2010) utilizaram, além da técnica CLAE, a cromatografia de massa e a cromatografia iônica, identificando os mesmos

intermediários desse estudo ao avaliar a degradação do PNF aplicando radiação gama, mas também não ocorreu quantificação.

Sun e Lemley (2011), também, identificaram PNC, HQ e PBQ em seu estudo utilizando nano-magnetita na reação de Fenton para degradar o p-Nitrofenol, mas não houve quantificação das espécies formadas. Da mesma forma Qiu *et al.* (2014), que ao estudar a aplicação de eletrólise, ozônio e um processo conjunto (eletrólise/O₃) sobre a decomposição de alguns compostos, dentre os quais o PNF, conseguiram identificar hidroquinona e benzoquinona como produtos de degradação, mas não há dados de quantificação desses compostos.

4.3.2 Reação de Foto-Fenton

A Tabela 16 apresenta as concentrações de PNF encontradas nos tempos reacionais $t = 5$ minutos, $t = 15$ minutos e $t = 60$ minutos (final da reação) para os ensaios do planejamento para reação de Foto-Fenton.

Tabela 16 - Degradação do PNF em $t = 5$ min, $t = 15$ min e $t = 60$ min para os ensaios do planejamento DCCR adotado para reação de Foto-Fenton.

Ensaio	5 min	15 min	60 min
	Concentração (mg.L ⁻¹)		
1	0,000	0,000	0,000
2	0,000	0,000	0,000
3	0,000	0,000	0,000
4	0,000	0,000	0,000
PC1	0,000	0,000	0,000
PC2	0,000	0,000	0,000
E1	35,881	16,528	25,874
E2	0,000	0,000	0,000
E3	95,793	0,000	0,000
E4	0,000	0,000	<5

Nota-se que em alguns ensaios o PNF não foi totalmente degradado com destaque para o ensaio E1 (46 W.m⁻² de irradiação e 1600 mg.L⁻¹ de peróxido) e a E2 (254,4 W.m⁻² de irradiação e 277 mg.L⁻¹ de peróxido), este último apresentando ainda cerca de 95 mg.L⁻¹ do PNF, que, contudo, é logo consumido antes dos 15 minutos de reação.

Os intermediários formados durante a reação de Foto-Fenton estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Concentrações dos intermediários p-nitrocatecol, hidroquinona e p-benzoquinona identificados nos ensaios do planejamento DCCR adotado para reação de Fenton em t = 5 min, t = 15 min e t = 60 min para reação de Foto-Fenton.

Ensaio	p-nitrocatecol			Hidroquinona			p-benzoquinona		
	5 min	15 min	60 min	5 min	15 min	60 min	5 min	15 min	60 min
Concentração (mg.L ⁻¹)									
1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PC1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PC2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
E1	22,116	19,897	186,479	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	101,221
E2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
E3	27,487	28,644	28,190	0,000	0,000	0,000	8,911	19,950	16,528
E4	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Nota-se que no mesmo ensaios onde as concentrações de PNF foram encontradas, E1 e E3, foram também identificados os p-nitrocatecol e p-benzoquinona em altas concentrações em todos os tempos da reação.

Os resultados dos ensaios extras realizados com objetivo de comparar a degradação do PNF nas diferentes reações (Fenton, Foto-Fenton, Fotólise direta (UV), Peróxido de hidrogênio com irradiação (H₂O₂/UV) e Peróxido de hidrogênio (H₂O₂)) estão apresentados na Figura 15.

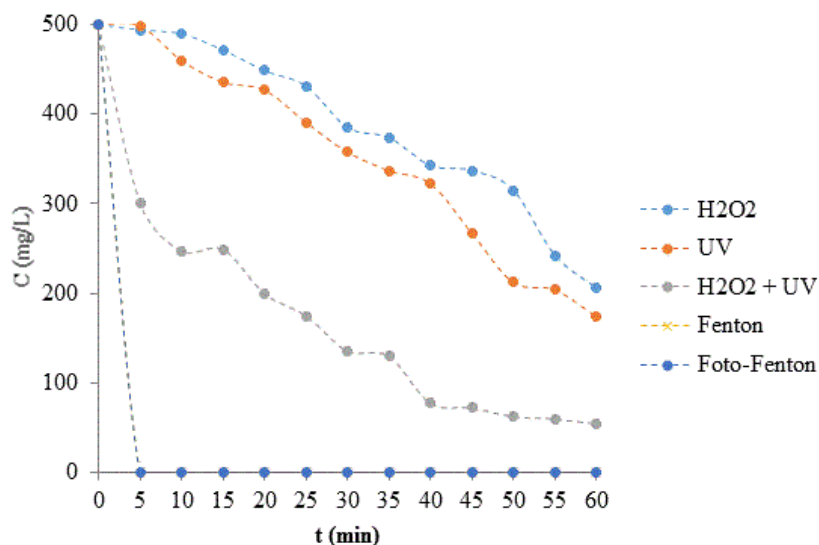


Figura 15 - Comparativo da degradação do p-Nitrofenol nos diversos ensaios realizados nas condições otimizadas.

Observando-se a Figura 15 evidencia-se que o processo Foto-Fenton como mais eficiente em comparação aos outros processos estudados visto que há uma redução drástica da concentração de PNF que em 5 minutos atinge a concentração mínima detectável de 5 mmg.L⁻¹. A eficiência do processo Foto-Fenton se deve possivelmente à formação acelerada de radicais hidroxila que favorecem a oxidação do PNF.

Nota-se na Figura 15 uma visível diferença de degradação do PNF entre as reações onde a aplicação do peróxido e da radiação UV sozinhos não garante a completa remoção do composto da amostra. O tratamento conjunto (H₂O₂/UV) consegue ter um resultado mais promissor na degradação, mas para as mesmas condições apenas o emprego do reagente Fenton (na presença de irradiação ou não) foi satisfatório. Para esses ensaios não foram identificados intermediários sendo formados.

O ensaio nas condições otimizadas do Foto-Fenton não apresentou os intermediários p-nitrocatecol, hidroquinona e p-benzoquinona, contudo, foi possível identificar os ácidos oxálico e oxâmico nesse ensaio específico. Para a quantificação da concentração dos ácidos oxálico e oxâmico nas amostras submetidas à CLAE foram elaboradas curvas de calibração com padrões analíticos pré-estabelecidos nas concentrações de 0,005, 0,01, 0,02, 0,05, 0,07, 0,1, 0,5 e 1 mg.L⁻¹ dos compostos (apresentado no Apêndice C).

O ajuste foi superior à 95% de significância para todas as curvas analíticas e as equações que descrevem a concentração dos ácidos oxálico e oxâmico em relação à área do pico cromatográfico estão expressas a seguir (Equações 31 e 32):

$$C_{\text{Oxálico}} (\text{mg.L}^{-1}) = \frac{\text{área do pico} - 131104}{10^7} \quad (31)$$

$$C_{\text{Oxâmico}} (\text{mg.L}^{-1}) = \frac{\text{área do pico} + 22752}{3 \times 10^7} \quad (32)$$

A Figura 16 apresenta formação de ácido oxálico e oxâmico ao longo da reação nas condições otimizadas para Foto-Fenton.

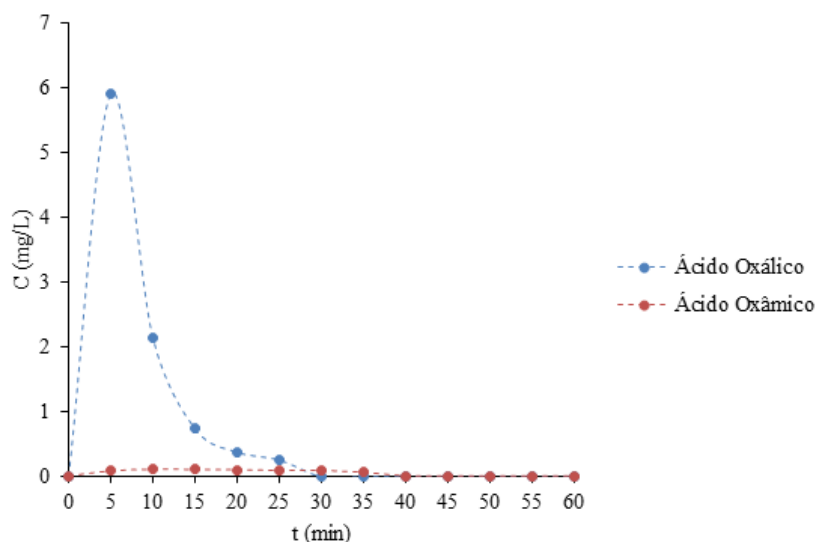


Figura 16 - Formação de ácido oxálico e oxâmico ao longo da reação de otimização do Foto-Fenton

Nota-se que aos cinco minutos de reação a concentração de ácido oxálico chega a 6 mg.L⁻¹, e essa concentração decai ao longo do tempo até cerca de 30 minutos quando chega próximo de zero. O ácido oxâmico, por sua vez, é formado em concentrações muito baixas, mas se mantém durante a reação. Outros ensaios que foram submetidos à CLAE com objetivo de identificar tais compostos não tiveram resultados conclusivos.

Com respeito à degradação do PNF vários trabalhos podem ser citados com resultados promissores: Bo *et al.* (2006), ao tratar o PNF em sistema de micro-ondas assistido por processos oxidativos obtiveram 90% de degradação máxima do PNF. Jiang *et al.* (2010), em seu trabalho sobre o processo eletroquímico de degradação do PNF, obtiveram 92% de

degradação do composto. Mishra e Gogate (2011), ao empregar ultrassom na degradação do PNF, obtiveram uma degradação máxima de 93,5%. Tao *et al.* (2013), em seu estudo sobre a degradação do PNF usando um sistema de Fenton de baixo custo empregando limonita, minério do grupo dos óxidos de ferro hidratados, como catalisador férrico, alcançaram uma degradação máxima do PNF de 94%.

Tais estudos corroboram a facilidade de degradação do PNF ao aplicar processos não convencionais de tratamento de efluentes, como ultrasom e POA. Provavelmente o maior problema envolvido na degradação do PNF é a conversão do COT, uma vez que a degradação do PNF gera outros compostos que também devem ser degradados como anteriormente mostrado.

4.4 RESPOSTAS AO PLANEJAMENTO PARA REMOÇÃO DE COT

4.4.1 Reação de Fenton

A Tabela 18 apresenta a resposta da remoção percentual de COT (R_{COT} (%)) ao planejamento experimental adotado nesse estudo, o DCCR, para o intervalo estudado na reação de oxidação do p-Nitrofenol via reação de Fenton nos tempos reacionais de $t = 15$ minutos e $t = 60$ minutos (final da reação).

Tabela 18 - Resposta ao planejamento experimental DCCR adotado para remoção de COT na reação de Fenton nos tempos de reacionais $t = 15$ minutos e $t = 60$ minutos.

Ensaio	T (°C)	CH ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)	C _{Fe2+} (mg.L ⁻¹)	R _{COT} (%)	
	(x ₁)	(x ₂)	(x ₃)	15 min	60 min
1	-1 (30)	-1 (800)	-1 (40)	11,400	14,300
2	+1 (60)	-1 (800)	-1 (40)	18,700	21,800
3	-1 (30)	+1 (2400)	-1 (40)	31,700	35,400
4	+1 (60)	+1 (2400)	-1 (40)	40,300	48,100
5	-1 (30)	-1 (800)	+1 (140)	8,700	15,700
6	+1 (60)	-1 (800)	+1 (140)	17,400	24,500
7	-1 (30)	+1 (2400)	+1 (140)	21,000	43,800
8	+1 (60)	+1 (2400)	+1 (140)	40,900	48,500
PC1	0 (45)	0 (1600)	0 (90)	27,800	31,300
PC2	0 (45)	0 (1600)	0 (90)	29,300	31,800
PC3	0 (45)	0 (1600)	0 (90)	30,400	33,300
E1	-1,682 (19,8)	0 (1600)	0 (90)	10,900	26,400
E2	+1,682 (70,2)	0 (1600)	0 (90)	30,300	32,800
E3	0 (45)	-1,682 (254,4)	0 (90)	8,600	14,300
E4	0 (45)	+1,682 (2945,6)	0 (90)	46,000	51,000
E5	0 (45)	0 (1600)	-1,682 (5,9)	28,700	35,300
E6	0 (45)	0 (1600)	+1,682 (174)	25,900	29,800

Pode-se observar uma melhor resposta de remoção de COT nos ensaios onde a concentração de peróxido de hidrogênio foram maiores, chegando esta remoção à 51% no ensaio E4 ($t = 60$ minutos). Em comparação ao tempo reacional, todas as amostras sofreram expressivo aumento de remoção ao longo do tempo na comparação entre as amostras coletadas em 15 e 60 minutos de reação. Com a finalidade de avaliar a validade dos resultados obtidos com o planejamento adotado os resultados foram submetidos à análise estatística.

Os resultados obtidos após a aplicação da ANOVA, que fornece o teste estatístico para o ajuste geral do modelo em termos da razão do valor de F (HAIR *et al.*, 2009), para remoção do COT em $t = 15$ minutos de reação de Fenton para o planejamento experimental adotado estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - ANOVA para remoção de COT para $t = 15$ minutos de reação de Fenton no intervalo estudado.

Fatores	Soma dos Quadrados (SQ)	Df	Soma da Média	Valor de F	Valor de p
(1)T (°C)(L)	435,563	1	435,563	106,242	0,000
T (°C)(Q)	120,093	1	120,093	29,293	0,001
(2)CH ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)(L)	1447,497	1	1447,497	353,072	0,000
CH ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)(Q)	8,990	1	8,990	2,193	0,182
(3)C _{Fe2+} (mg.L ⁻¹)(L)	25,940	1	25,940	6,327	0,040
C _{Fe2+} (mg.L ⁻¹)(Q)	9,015	1	9,015	2,199	0,182
1L x 2L	19,531	1	19,531	4,764	0,065
1L x 3L	20,161	1	20,161	4,918	0,062
2L x 3L	4,651	1	4,651	1,135	0,322
Erro	28,698	7	4,100		
SQ Total	2102,211	16			

Pode-se observar pelo modelo a influência direta da temperatura (linear e quadrática) e da concentração de peróxido de hidrogênio (linear), e uma influência significativa da concentração do íon ferroso (linear).

A Tabela 20 apresenta os efeitos estimados para o modelo gerado para remoção de COT aos 15 minutos de reação.

Tabela 20 - Efeitos estimados para remoção de COT para $t = 15$ minutos de reação de Fenton no intervalo estudado.

Fatores	Efeito	Erro	t(7)	Valor de p	-95,% Limit. Conf.	+95,% Limit. Conf.
Média	29,236	1,167	25,060	0,000	26,477	31,995
(1)T (°C)(L)	11,300	1,096	10,307	0,000	8,708	13,892
T (°C)(Q)	-6,538	1,208	-5,412	0,001	-9,395	-3,682
(2)CH ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)(L)	20,589	1,096	18,790	0,000	17,998	23,180
CH ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)(Q)	-1,785	1,206	-1,481	0,182	-4,636	1,066
(3)C _{Fe2+} (mg.L ⁻¹)(L)	-2,757	1,096	-2,515	0,040	-5,349	-0,165
C _{Fe2+} (mg.L ⁻¹)(Q)	-1,790	1,207	-1,483	0,182	-4,643	1,064
1L x 2L	3,125	1,432	2,183	0,065	-0,261	6,511
1L x 3L	3,175	1,432	2,218	0,062	-0,211	6,561
2L x 3L	-1,525	1,432	-1,065	0,322	-4,911	1,861
R ²	0,986					

Nota-se na tabela de efeitos (Tabela 20) uma influência direta e positiva da temperatura (linear) e da concentração de peróxido (linear), e uma influência negativa da temperatura (quadrática) e da concentração de ferro (quadrática).

A Figura 17 apresenta o diagrama de Pareto para a estimativa dos efeitos encontrados para remoção do COT aos 15 minutos de reação.

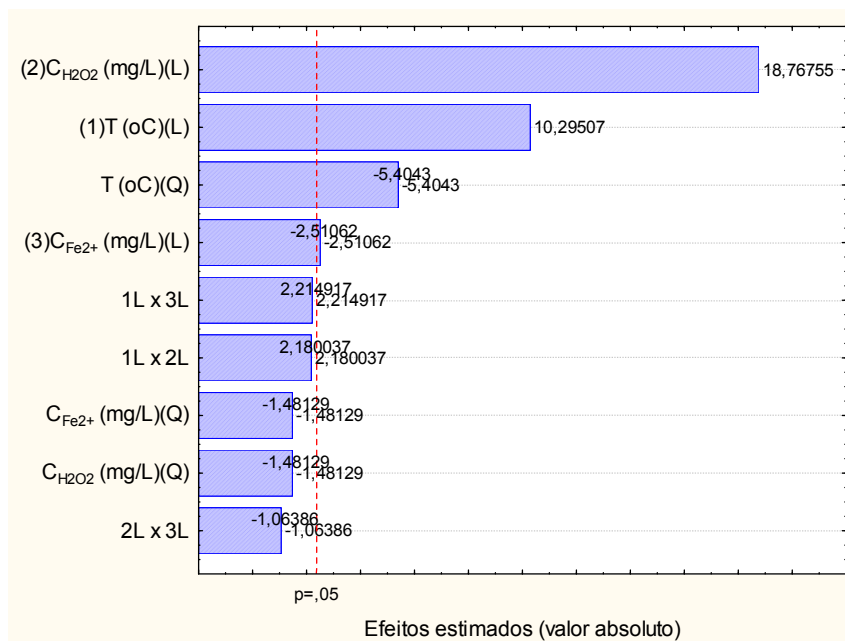


Figura 17 – Diagrama de Pareto para remoção de COT para t = 15 minutos de reação de Fenton no intervalo estudado.

Nota-se que o diagrama de Pareto (Figura 17) descreve: valores positivos para a temperatura (linear e quadrática), concentração de peróxido de hidrogênio (linear) e concentração do íon ferrero (linear) na reação. No caso em questão observa-se a influência maior da reagente (H₂O₂) no controle da remoção do COT aos 15 minutos para o intervalo estudado.

A Figura 18 apresenta o gráfico dos valores observados *versus* preditos para remoção de COT aos 15 minutos de reação no intervalo estudado.

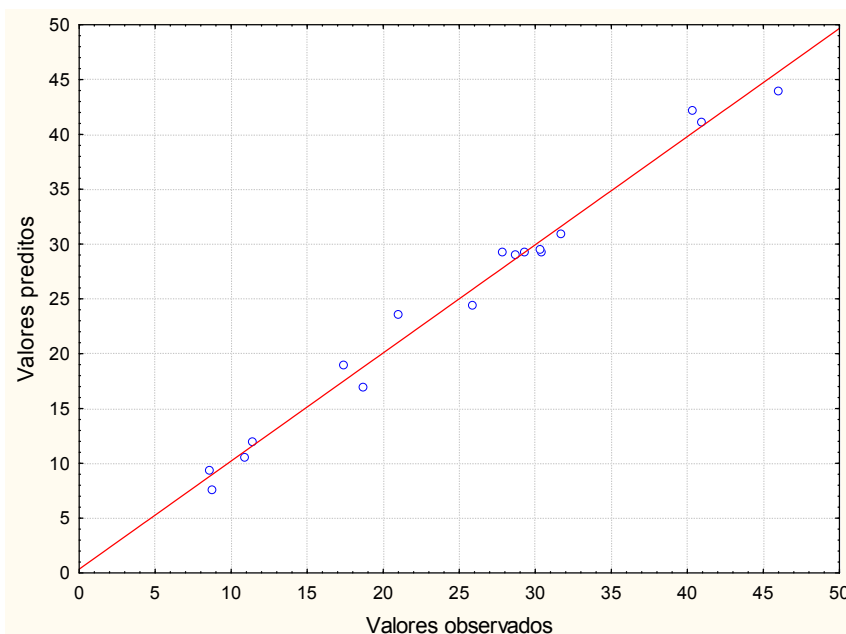


Figura 18 - Valores observados *versus* preditos para remoção de COT para $t = 15$ minutos de reação de Fenton no intervalo estudado.

Observa-se na Figura 18 um bom ajuste ao modelo representado pela proximidade dos valores obtidos da linha que regula os valores preditos no modelo, o que já era de se esperar uma vez que o valor de R^2 é superior à 95%.

O modelo que descreve o comportamento da remoção de COT (Y) aos 15 minutos de reação no intervalo estudado é dado pela Equação 33.

$$Y = 29,236 + 11,30T - 6,538T^2 + 20,589C_{H_2O_2} - 2,757C_{Fe^{2+}} \quad (33)$$

O coeficiente de determinação, que indica o percentual de variação total de Y explicado pelo modelo de regressão (HAIR *et al.*, 2009), foi de $R^2 = 0,986$, indicando que o modelo esta bem ajustado num nível de confiabilidade de mais de 95%.

Os gráficos de superfície de resposta, que é uma técnica bastante utilizada em estatística para modelagem de dados e análise de problemas do tipo que a variável resposta é influenciada por diversos fatores com a finalidade de otimizar a resposta (maximizar a remoção percentual do COT), para remoção de COT aos 15 minutos de reação (Equação 33) estão expressos nas Figuras 19a, 20a e 21a, e as curvas de contorno estão expressos nas Figuras 19b, 20b e 21b, respectivamente.

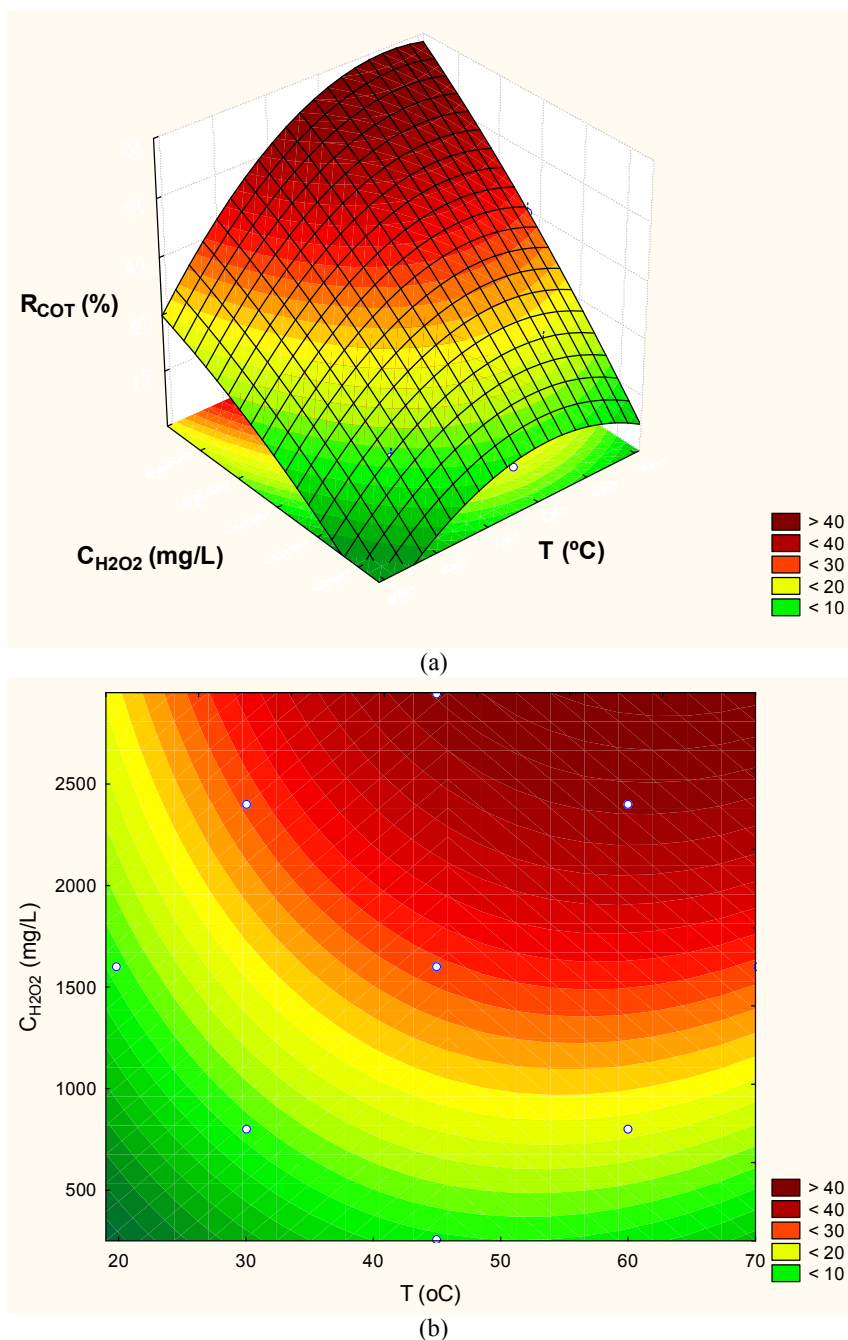


Figura 19 - Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) da interação “concentração de peróxido de hidrogênio *versus* temperatura” no intervalo estudado para remoção COT para $t = 15$ minutos de reação.

Para a superfície de resposta que representa a interação entre a concentração do peróxido de hidrogênio com a temperatura (Figura 19a) pode-se observar uma tendência de aumento da remoção de COT com o aumento da concentração do peróxido de hidrogênio e da temperatura alcançando valores maiores de 40%, sendo esse resultado máximo nas

concentrações superiores de peróxido (acima de 2500 mg.L⁻¹) para valores de temperatura acima de 50°C, uma vez que o valor é balanceado quando o aumento da concentração do peróxido acompanha o aumento de temperatura de reação.

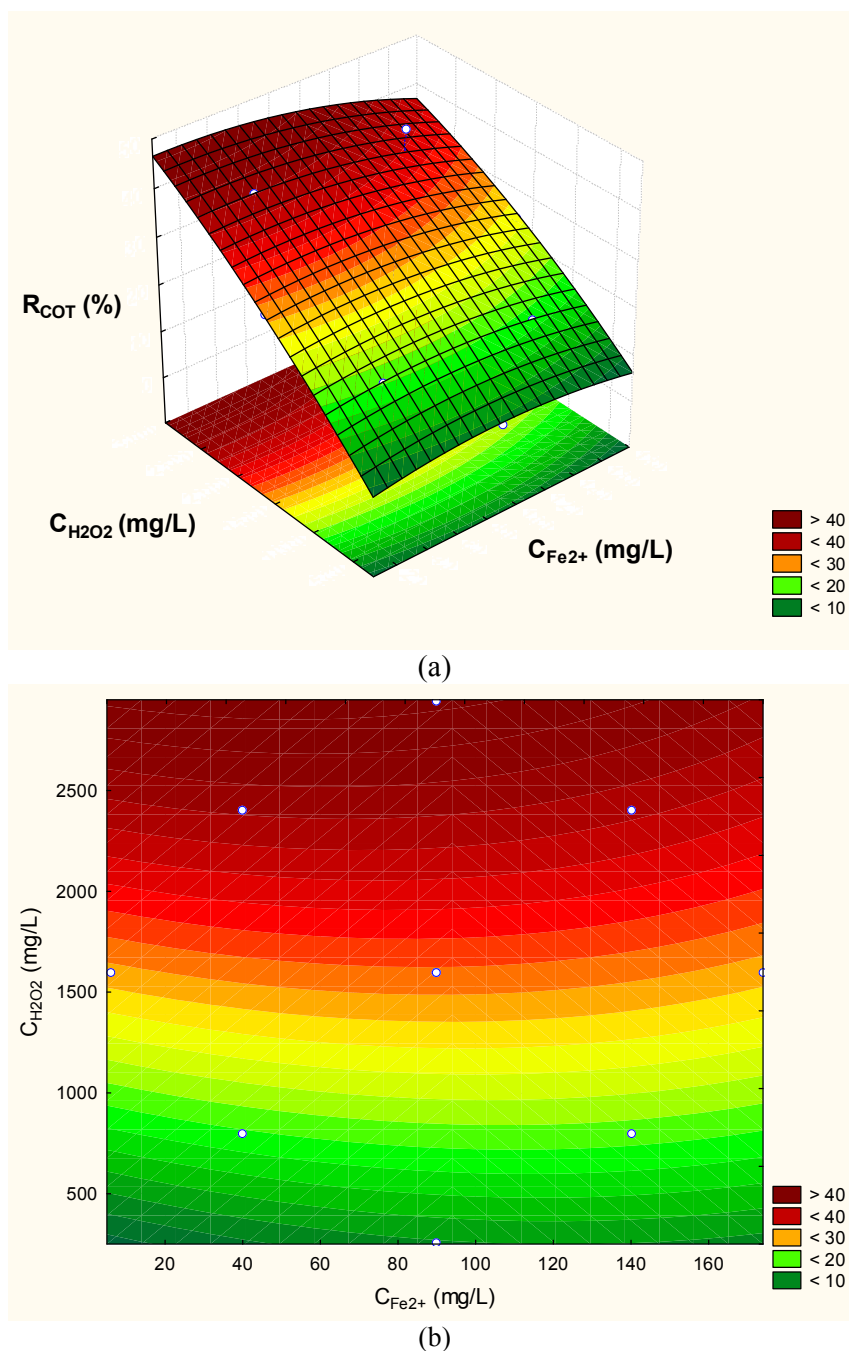
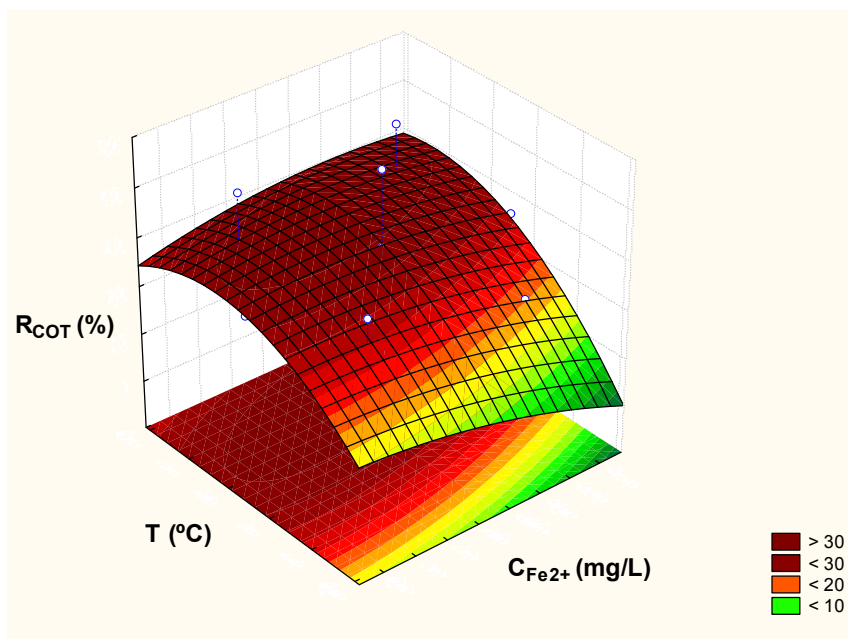
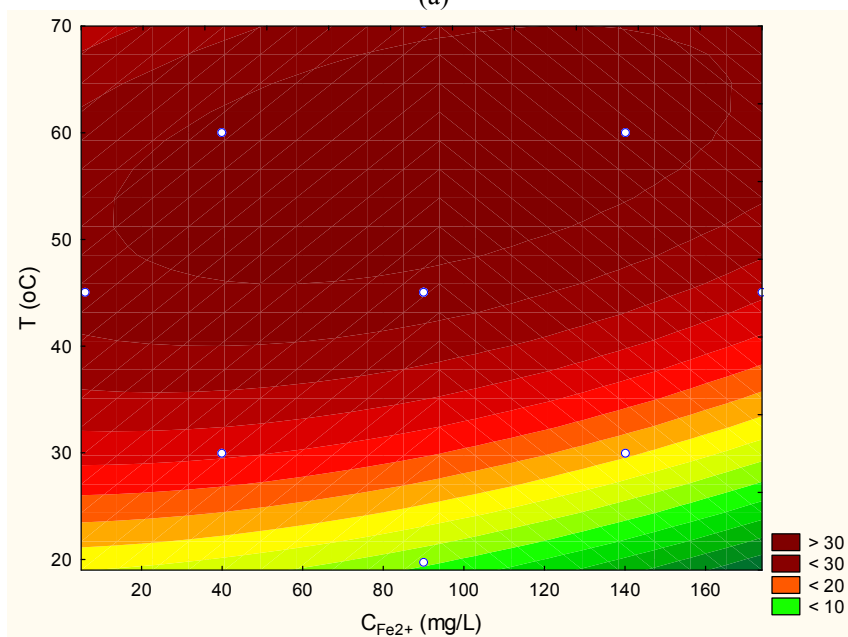


Figura 20 - Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) da interação “concentração de peróxido de hidrogênio *versus* concentração do íon ferroso” no intervalo estudado COT para $t = 15$ minutos de reação.

O gráfico da superfície de resposta para interação entre a concentração de peróxido de hidrogênio e a concentração do íon ferroso (Figura 20a) mostra que o aumento da concentração de peróxido (superior à 2300 mg.L^{-1}) favorece a remoção do COT independente da concentração de ferro, uma vez que a concentração de ferro foi significativa e negativa como mostrado no diagrama de Pareto (Figura 17).



(a)



(b)

Figura 21 - Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) da interação “temperatura *versus* concentração do íon ferroso” no intervalo estudado para remoção de COT para $t = 15$ minutos de reação.

Para interação entre temperatura e concentração do íon ferroso, a superfície de resposta (Figura 21a) descreve um ponto ótimo da temperatura situado na faixa entre 50 °C e 60°C e baixa influência do ferro onde concentrações mais baixas apresentam melhores resultados de remoção na faixa dos 80 mg.L⁻¹, para uma temperatura de 30°C chegando à valores acima 30% de remoção do COT.

Em suma, a concentração de peróxido de hidrogênio e a temperatura regularam o processo de remoção de COT no início da reação (15 minutos), uma vez que os radicais hidroxila são rapidamente liberados ao início da reação, porém existe um limite de temperatura à ser utilizado no processo já que seu aumento tende a inibir o peróxido facilitando sua decomposição numa faixa mais elevada de temperatura. Para o intervalo estudado o ponto ótimo da temperatura deve ser obtido próximo aos 50 °C.

Os resultados obtidos após a aplicação da ANOVA para remoção do COT em t = 60 minutos de reação de Fenton para o planejamento experimental adotado estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - ANOVA para remoção de COT para t = 60 minutos de reação de Fenton no intervalo estudado.

Fatores	Soma dos Quadrados (SQ)	Df	Soma da Média	Valor de F	Valor de p
(1)T (°C)(L)	144,816	1	144,816	13,831	0,007
T (°C)(Q)	9,284	1	9,284	0,887	0,378
(2)CH ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)(L)	1903,240	1	1903,240	181,777	0,000
CH ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)(Q)	0,331	1	0,331	0,032	0,864
(3)C _{Fe2+} (mg.L ⁻¹)(L)	0,979	1	0,979	0,094	0,769
C _{Fe2+} (mg.L ⁻¹)(Q)	0,213	1	0,213	0,020	0,891
1L x 2L	0,151	1	0,151	0,014	0,908
1L x 3L	5,611	1	5,611	0,536	0,488
2L x 3L	2,761	1	2,761	0,264	0,623
Erro	73,291	7	10,470		
SQ Total	2143,722	16			

Observa-se na Tabela 21 um efeito direto e positivo apenas da concentração de peróxido (linear).

A Tabela 22 apresenta os efeitos estimados para o modelo gerado para remoção de COT aos 60 minutos de reação.

Tabela 22 - Efeitos estimados para remoção de COT para t =60 minutos de reação de Fenton no intervalo estudado.

Fatores	Efeito	Erro	t(7)	Valor de p	-95,% Limit.Conf.	+95,% Limt. Conf.
Média	32,134	1,864	17,236	0,000	27,726	36,543
(1)T (°C)(L)	6,516	1,752	3,719	0,007	2,373	10,658
T (°C)(Q)	-1,818	1,931	-0,942	0,378	-6,383	2,747
(2)CH₂O₂ (mg.L⁻¹)(L)	23,609	1,751	13,482	0,000	19,468	27,750
CH₂O₂ (mg.L⁻¹)(Q)	0,343	1,927	0,178	0,864	-4,213	4,899
(3)C_{Fe2+} (mg.L⁻¹)(L)	0,536	1,752	0,306	0,769	-3,606	4,677
C_{Fe2+} (mg.L⁻¹)(Q)	0,275	1,929	0,143	0,891	-4,285	4,836
1L x 2L	0,275	2,288	0,120	0,908	-5,135	5,685
1L x 3L	-1,675	2,288	-0,732	0,488	-7,085	3,735
2L x 3L	1,175	2,288	0,514	0,623	-4,235	6,585
R²	0,993					

Pode-se observar na Tabela 22 que nessa fase da reação (final t = 60min) ainda há influência direta da temperatura (linear) e da concentração de peróxido de hidrogênio (linear), mas a presença do ferro deixa de influenciar o processo, uma vez que sua função de promover a maior liberação dos radicais hidroxila já foi alcançada no início do processo e a reação agora se processa mais lentamente, como mostrado pela cinética da reação nos ensaios preliminares. Isso indica, o que já havia sido visto ao início da reação, que os dois primeiros fatores controlam a reação no sentido de maximizar a remoção do COT ao longo de toda a reação.

A Figura 22 apresenta o diagrama de Pareto para a estimativa do efeito encontrado para remoção do COT aos 60 minutos de reação.

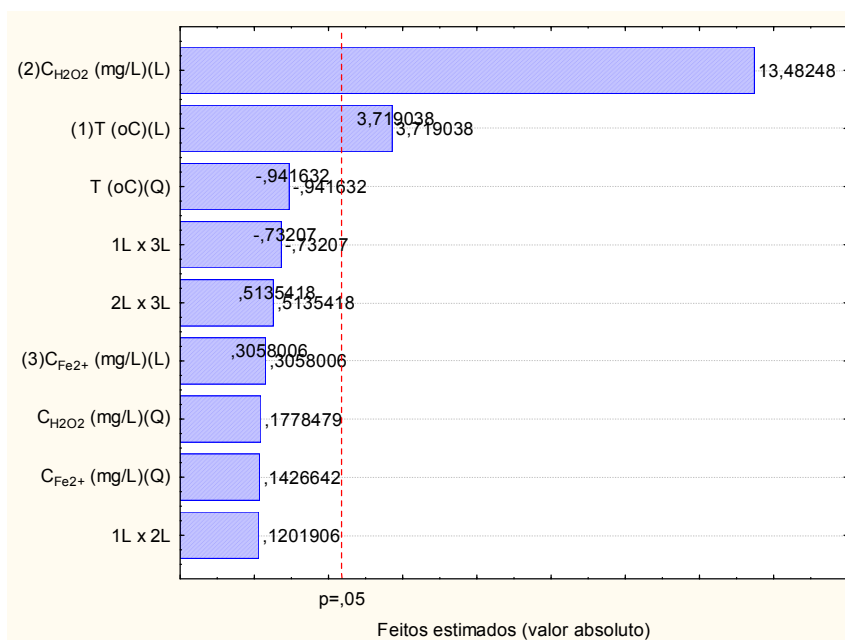


Figura 22 – Diagrama de Pareto para remoção de COT para $t = 60$ minutos de reação de Fenton no intervalo estudado.

Nota-se que o diagrama de Pareto (Figura 22) descreve: valores significativos para a temperatura (linear) e da concentração de peróxido de hidrogênio (linear) na reação. No caso em questão observa-se, ainda, a influência maior da reagente no controle da remoção do COT ao final da reação para o intervalo estudado.

A Figura 23 apresenta o gráfico dos valores observados *versus* preditos para remoção de COT aos 60 minutos de reação no intervalo estudado.

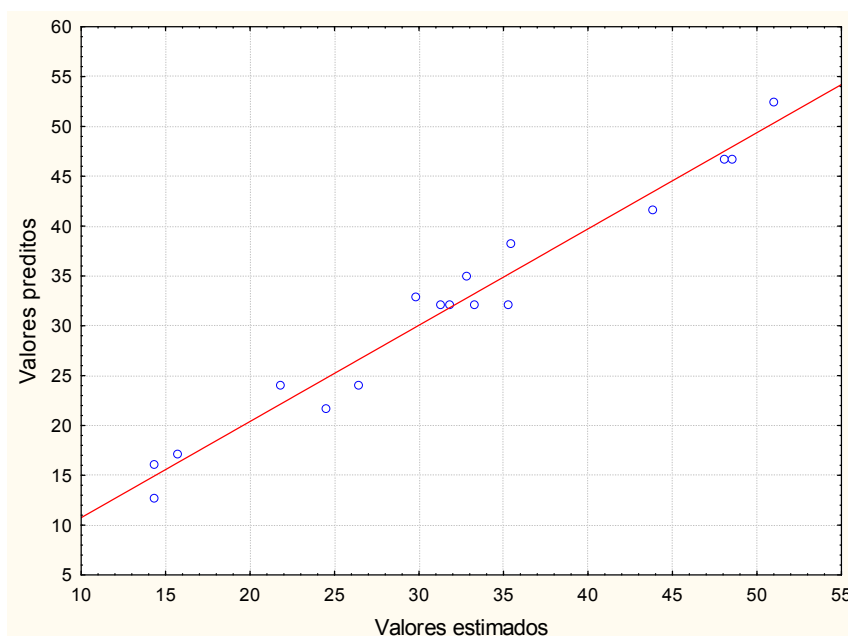


Figura 23 - Valores observados *versus* preditos para remoção de COT para $t = 60$ minutos de reação de Fenton no intervalo estudado.

Observa-se um bom ajuste ao modelo representado pela proximidade dos valores obtidos da linha que regula os valores preditos no modelo, o que já era de se esperar uma vez que o valor de R^2 é superior à 95%.

O modelo que descreve o comportamento da remoção de COT aos 60 minutos de reação no intervalo estudado é dado pela Equação 34.

$$Y = 32,134 + 6,516T + 23,609C_{H2O2} \quad (34)$$

O coeficiente de determinação foi de $R^2 = 0,993$, indicando que o modelo está bem ajustado num nível de confiabilidade de mais de 95%.

Os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para o modelo adotado para remoção de COT aos 60 minutos de reação estão expressos nas Figuras 24a, 25a e 26a, e as superfícies de contorno estão expressos nas Figuras 24b, 25b e 26b, respectivamente.

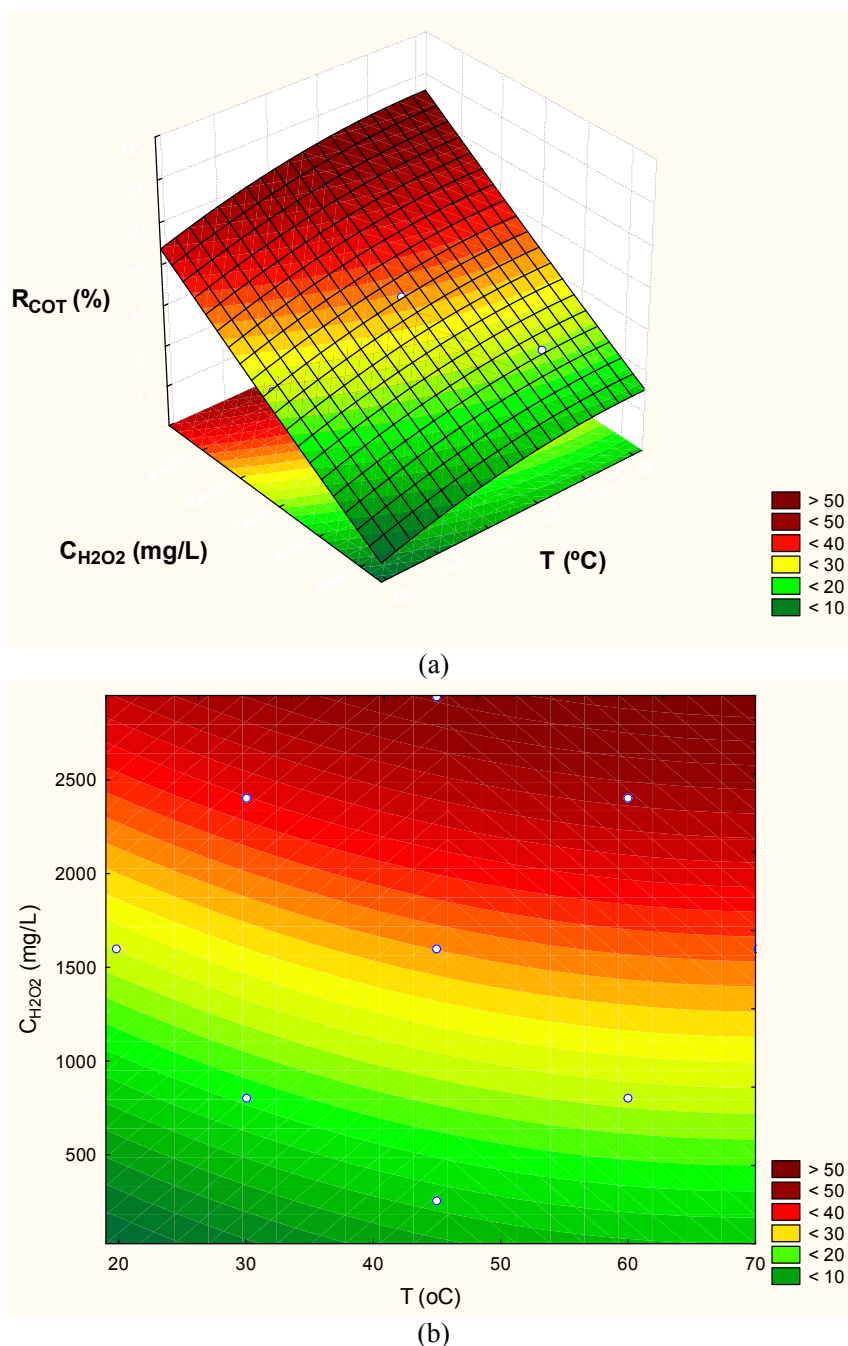


Figura 24 - Superfície de resposta (a) e de curvas de contorno (b) da interação “concentração de peróxido de hidrogênio *versus* temperatura” no intervalo estudado para remoção de COT para $t = 60$ minutos de reação.

Para a superfície de resposta que representa a interação entre a concentração do peróxido de hidrogênio com a temperatura (Figura 24a) pode-se observar uma tendência de aumento da remoção de COT com o aumento concentração do peróxido de hidrogênio (superior à 2300 mg.L^{-1}) e da temperatura chegando à valores 50%.

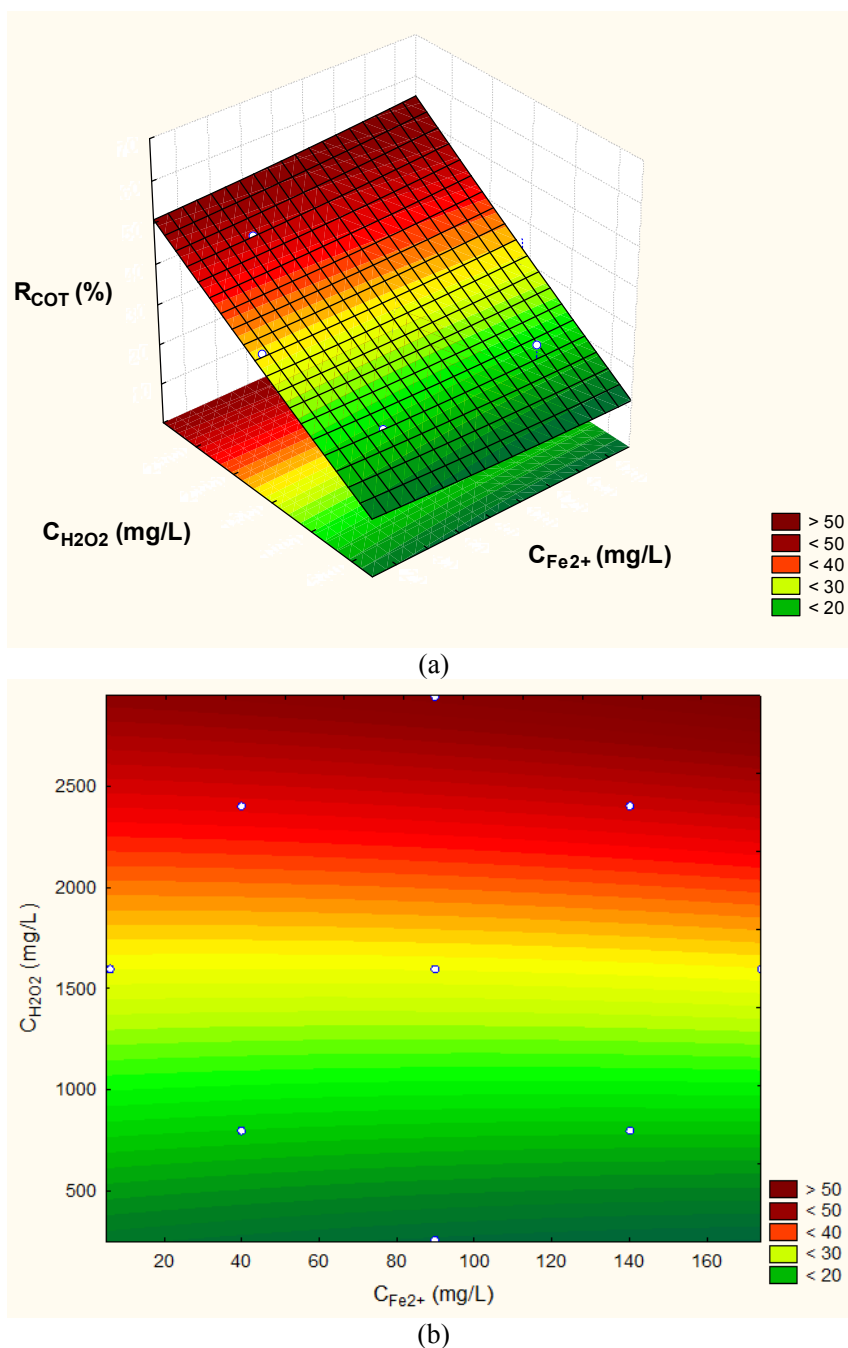


Figura 25 - Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) da interação “concentração de peróxido de hidrogênio *versus* concentração do íon ferroso” no intervalo estudado para remoção de COT para $t = 60$ minutos de reação.

O gráfico da superfície de resposta (Figura 25a) para interação entre a concentração de peróxido de hidrogênio (superior à 2300 mg.L^{-1}) independente da concentração do íon ferroso favorece à remoção de COT superior à 55% para o tempo de reação $t = 60$ minutos.

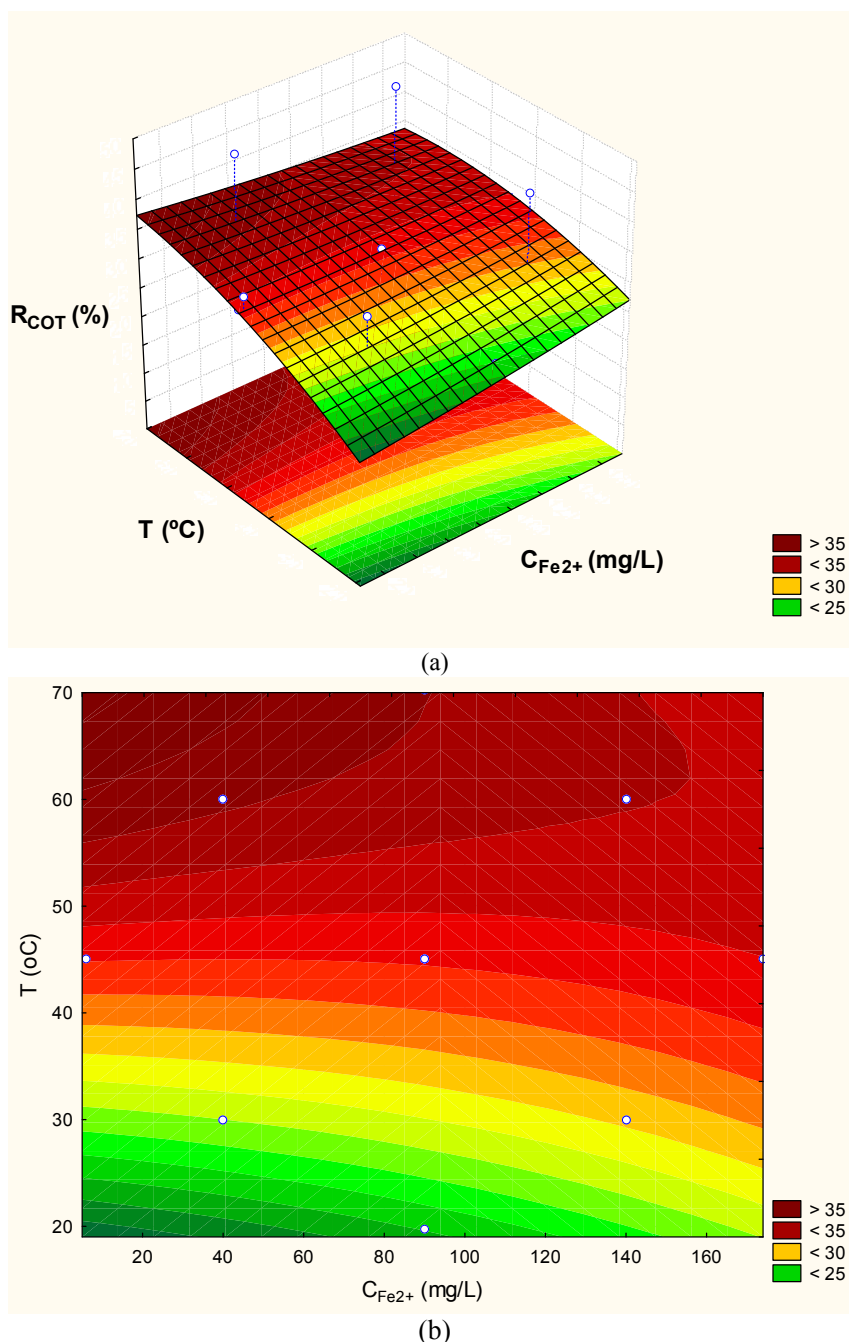


Figura 26 - Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) da interação “temperatura *versus* concentração do íon ferroso” no intervalo estudado para remoção de COT para $t = 60$ minutos de reação.

Para interação entre temperatura e concentração do íon ferroso, a superfície de resposta (Figura 26a) descreve um fenômeno interessante. Ao levar em consideração apenas esses dois fatores no modelo a remoção alcança valores superior à 35% em temperaturas superiores à 50°C e concentrações mais baixas de ferro, demonstrando que o efeito da temperatura sobre o ferro é preponderante.

Em suma, a concentração de peróxido de hidrogênio e a temperatura regularam o processo de remoção de COT no início da reação (15 minutos), uma vez que os radicais hidroxila são rapidamente liberados ao início da reação, porém existe um limite de temperatura a ser utilizado no processo já que seu aumento tende a inibir o peróxido facilitando sua decomposição numa faixa mais elevada de temperatura. Ao final da reação ($t = 60$ minutos) o peróxido e a temperatura ainda serão os fatores de maior influência, contudo, sabe-se que nessa reação o peróxido no meio, especialmente nos ensaios com baixas concentrações do reagente, já foi consumido. Para o intervalo estudado o ponto ótimo da temperatura deve ser obtido próximo aos $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e do ferro em torno 80 mg.L^{-1} .

Utilizando a Equação 26 pode-se chegar os valores dos pontos ótimos das variáveis estudadas para remoção do COT aos 60 minutos de reação, esses valores representam satisfatoriamente o objetivo de maximizar a conversão do COT. Para tanto, usando os parâmetros calculados (máxima concentração de peróxido experimental, $T = 57,3^{\circ}\text{C}$ e $C_{\text{Fe}^{2+}} = 85\text{ mg.L}^{-1}$) foi realizado um experimento de otimização para reação de Fenton.

A Figura 27 apresenta a cinética da conversão do COT ao longo do tempo de reação de 60 minutos com amostragens realizadas a cada cinco minutos de reação.

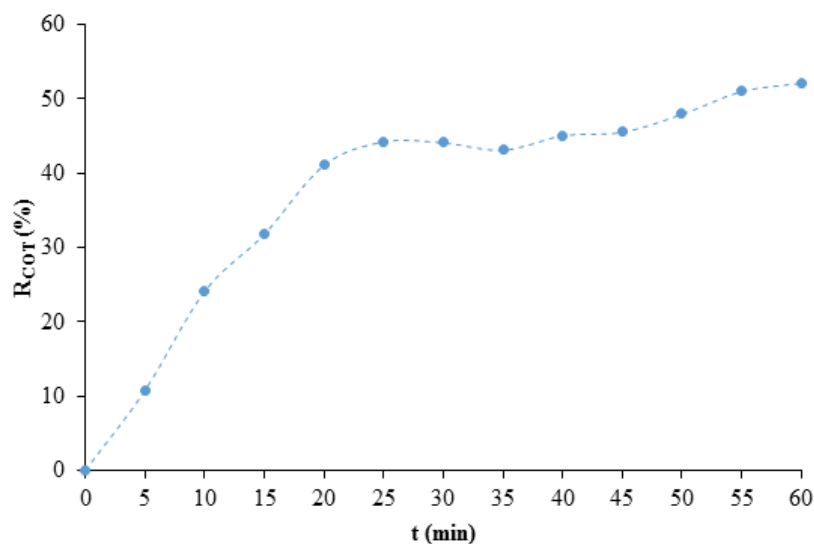


Figura 27 - Remoção do COT para o ensaio otimizado do Fenton ($\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{máx}$, $T = 57,3^{\circ}\text{C}$ e $C_{\text{Fe}^{2+}} = 85\text{ mg.L}^{-1}$).

O resultado de conversão do COT obtido foi satisfatório ao modelo proposto e alcançou 52% de remoção. Os resultados de degradação, formação dos intermediários e toxicidade aguda desse ensaio estão nos seus respectivos índices, 4.3 e 4.5, respectivamente.

Sobre a remoção do COT trabalhos como os de Jiang *et al.* (2010) mostraram resultados muito baixos de conversão do COT, chegando à 22% ao tratar o composto em sistema eletroquímico assistido por processos oxidativos. Já Bo *et al.* (2006) apresentaram resultados bem mais promissores para remoção do COT, onde em seu estudo sobre a degradação do PNF através de micro-ondas a remoção de COT obtida foi de 80%.

Diante do exposto, optou-se por dar continuidade ao trabalho realizando um planejamento experimental, a fim de tratar a mesma solução modelo via reação de Foto-Fenton usando os valores obtidos com a otimização do processo para reação de Fenton com objetivo de maximizar a conversão do COT.

4.4.2 Reação de Foto-Fenton

A Tabela 23 apresenta a resposta da remoção percentual de Carbono Orgânico Total (R_{COT} (%)) ao planejamento experimental adotado nesse estudo, DCCR, para o intervalo estudado na reação de oxidação do p-Nitrofenol via reação de Foto-Fenton nos tempos reacionais de $t = 5$ minutos, $t = 15$ minutos e $t = 60$ minutos (final da reação).

Tabela 23 - Resposta ao planejamento experimental DCCR adotado para remoção de COT na reação de Fenton nos tempos de reacionais $t = 5$ minutos, $t = 15$ minutos e $t = 60$ minutos.

Ensaio	I	CH ₂ O ₂	R _{COT} (%)		
	(W.m ⁻²)	(mg.L ⁻¹)	5 min	15 min	60 min
1	-1 (92,8)	-1 (800)	12,100	13,980	14,470
2	-1 (92,8)	+1 (2400)	41,110	54,040	57,520
3	+1 (230,1)	-1 (800)	14,100	31,590	27,160
4	+1 (230,1)	+1 (2400)	55,800	85,440	92,260
PC1	0 (161,4)	0 (1600)	24,330	38,370	38,800
PC2	0 (161,4)	0 (1600)	27,040	37,200	38,570
E1	-1,682 (4,6)	0 (1600)	27,260	30,880	39,600
E2	1,682 (277)	0 (1600)	40,860	48,720	92,280

Tabela 23 - Resposta ao planejamento experimental DCCR adotado para remoção de COT na reação de Fenton nos tempos de reacionais $t = 5$ minutos, $t = 15$ minutos e $t = 60$ minutos (cont.).

Ensaio	I	CH ₂ O ₂	R _{COT} (%)		
	(W.m ⁻²)	(mg.L ⁻¹)	5 min	15 min	60 min
E3	0 (161,4)	-1,682 (254,4)	7,700	8,790	12,260
E4	0 (161,4)	1,682 (2954,6)	58,810	70,100	95,300

Pode-se observar uma melhor resposta de remoção de COT nos ensaios onde a concentração de peróxido de hidrogênio foram maiores, chegando esta remoção a mais de 92% no ensaio 4 e a mais de 95% no ensaio E4, onde as concentrações do reagente foram de 2400 e 2945,6 mg.L⁻¹, respectivamente, no intervalo de tempo estudado $t = 60$ minutos. No ensaio com a máxima irradiação somado à uma alta concentração de H₂O₂ (E2) a remoção também foi superior à 92% ($t = 60$ minutos).

Em comparação ao tempo reacional a maioria das amostras sofreram expressivo aumento de remoção ao longo do tempo na comparação entre as amostras coletadas em 5 e 15 minutos de reação, contudo, para a maioria dos ensaios a diferença de remoção entre 15 e 60 minutos não foi significativa, o que poderia sugerir que a reação chegou à seu patamar na metade do tempo reacional delimitado para à reação de Foto-Fenton, todavia no ensaio E4, ponto ótimo de conversão do COT, houve um aumento significativa (25%) entre 15 e 60 minutos.

Com a finalidade de avaliar a validade dos resultados obtidos com o planejamento adotado para $t = 5$ minutos, $t = 15$ minutos e $t = 60$ minutos de reação, no intervalo estudado, os resultados foram submetidos à análise estatística. Os resultados obtidos após a aplicação da ANOVA para $t = 5$ minutos do planejamento experimental para reação de Foto-Fenton estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 - ANOVA para remoção de COT em $t = 5$ minutos de reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.

Fatores	Soma dos Quadrados (SQ)	Df	Soma da Média	Valor de F	Valor de p
(1)I (W.m ⁻²)(L)	213,334	1	213,334	42,706	0,003
I (W.m ⁻²)(Q)	89,389	1	89,389	17,894	0,013
(2)CH ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)(L)	2535,867	1	2535,867	507,643	0,000
CH ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)(Q)	54,720	1	54,720	10,954	0,030
1L x 2L	40,287	1	40,287	8,065	0,047
Erro	19,981	4	4,995		
SQ Total	2847,657	9			

Pode-se observar na Tabela 24 a influência significativa de todas as variáveis estudadas, indicando tanto que o peróxido (linear e quadrático) quando a irradiação UV (linear e quadrática), e a interação do peróxido (linear) e irradiação (linear) afetam no sentido de maximizar a remoção do COT aos primeiros 5 minutos de reação.

A Tabela 25 apresenta os efeitos estimados para o modelo gerado para remoção de COT.

Tabela 25 - Efeitos estimados para remoção de COT em $t = 5$ minutos de reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.

Fatores	Efeito	Erro	t(4)	Valor de p	-95,% Limit. Conf.	+95,% Limit. Conf.
Média	25,841	1,405	18,388	0,000	21,940	29,743
(1)I (W.m ⁻²)(L)	9,076	1,389	6,535	0,003	5,220	12,932
I (W.m ⁻²)(Q)	4,628	1,094	4,230	0,013	1,591	7,666
(2)CH ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)(L)	32,345	1,436	22,531	0,000	28,359	36,331
CH ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)(Q)	5,158	1,558	3,310	0,030	0,831	9,484
1L x 2L	6,347	2,235	2,840	0,047	0,142	12,553
R²	0,993					

Observa-se na Tabela 25 que a irradiação (linear e quadrática), a concentração de peróxido (linear e quadrática) e a interação entre a irradiação (linear) e o peróxido (linear) tiveram efeitos positivos, sendo que a concentração de peróxido (linear) apresentou o efeito mais significativo.

A Figura 28 apresenta o diagrama de Pareto para a estimativa do efeito encontrado para remoção do COT aos 5 minutos de reação.

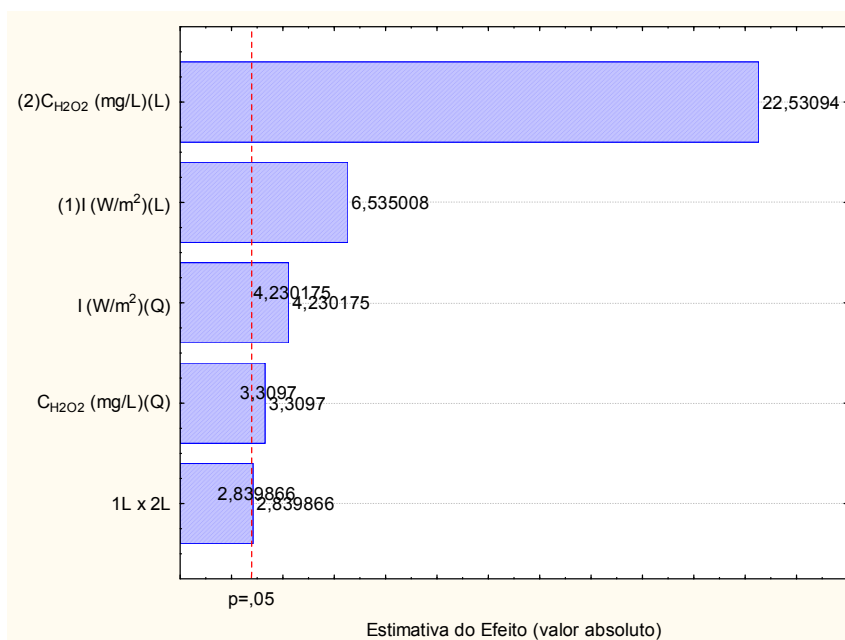


Figura 28 – Diagrama de Pareto para remoção de COT no tempo de reação $t = 5$ minutos para reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.

O diagrama de Pareto (Figura 28) descreve: valores positivos para interação de todas as variáveis estudadas, contudo há uma influência maior da reagente H_2O_2 no controle da remoção do COT aos 5 minutos para o intervalo estudado.

A Figura 29 apresenta o gráfico dos valores observados *versus* preditos para remoção de COT aos 5 minutos de reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.

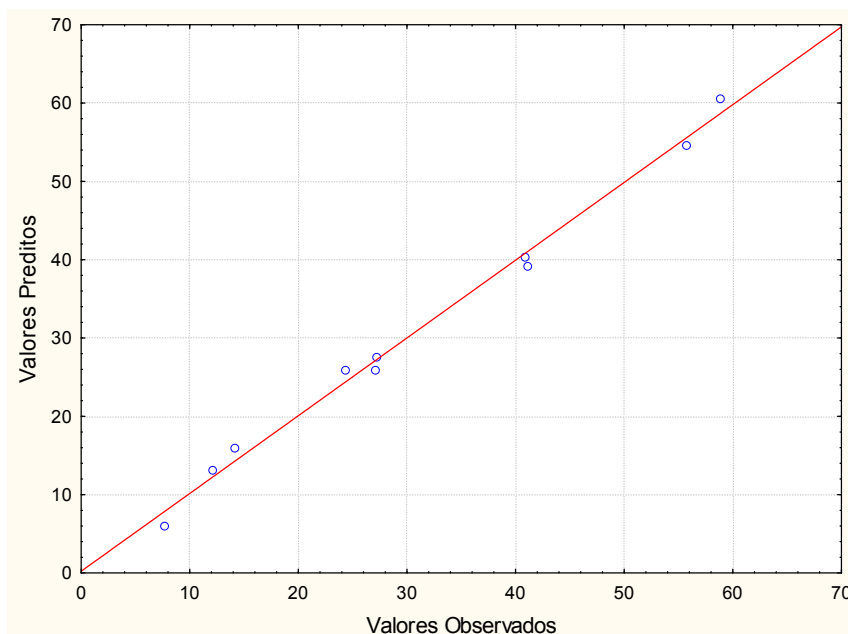


Figura 29 - Valores observados *versus* preditos para remoção de COT no tempo de reação $t = 5$ minutos para reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.

Nota-se um bom ajuste ao modelo representado pela proximidade dos valores obtidos da linha que regula os valores preditos, o que já era de se esperar uma vez que o valor de R^2 é superior à 95%.

Observa-se que tanto a concentração de peróxido quando a irradiação tiveram efeitos positivos sobre a remoção do COT. O modelo que descreve esse comportamento para os 5 minutos de reação no intervalo estudado é dado pela Equação 35.

$$Y = 25,841 + 9,076I + 4,628I^2 + 32,345C_{H_2O_2} + 5,158C_{H_2O_2}^2 + 6,347IC_{H_2O_2} \quad (35)$$

O coeficiente de determinação foi de $R^2 = 0,993$, indicando que o modelo está bem ajustado num nível de confiabilidade de mais de 95%.

Os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para remoção de COT aos 5 minutos de reação de Foto-Fenton estão apresentados nas Figura 30a e 30b, respectivamente.

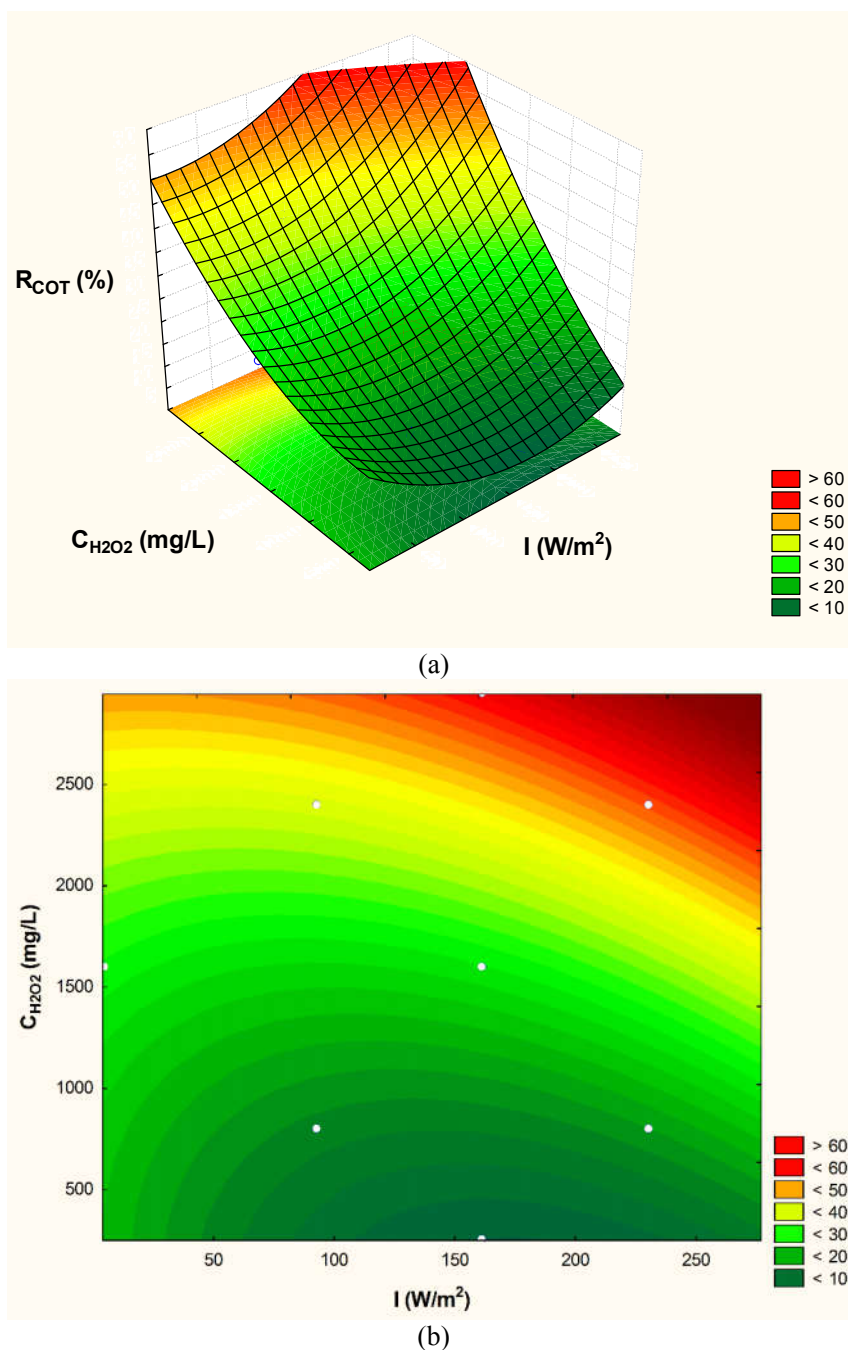


Figura 30 - Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) da interação das variáveis estudadas para remoção de COT no tempo de reação $t = 5$ minutos para reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.

Para a superfície de resposta (Figura 30a), que representa a interação entre a concentração do peróxido de hidrogênio e da irradiação UV, pode-se observar uma tendência de aumento da remoção de COT alcançando valores superiores à 80% ao final de 60 minutos de reação com aumento da concentração de peróxido (superior a 2300 mg.L^{-1}) e o aumento da

irradiação (superior à 60 W.m^{-2}), independentemente da potência da irradiação ao final de cinco minutos de reação.

Os resultados obtidos após a aplicação da ANOVA para $t = 15$ minutos do planejamento experimental para reação de Foto-Fenton estão apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 - ANOVA para remoção de COT em $t = 15$ minutos de reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.

Fatores	Soma dos Quadrados (SQ)	Df	Soma da Média	Valor de F	Valor de p
(1)I (W.m^{-2})(L)	623,725	1	623,725	7,854	0,049
I (W.m^{-2})(Q)	32,407	1	32,407	0,408	0,558
(2)CH ₂ O ₂ (mg.L^{-1})(L)	4014,581	1	4014,581	50,553	0,002
CH ₂ O ₂ (mg.L^{-1})(Q)	6,125	1	6,125	0,077	0,795
1L x 2L	47,604	1	47,604	0,599	0,482
Erro	317,649	4	79,412		
SQ Total	5022,948	9			

Pode-se observar pelo modelo a influência significativa da concentração de peróxido (linear) e de irradiação (linear).

A Tabela 27 apresenta os efeitos estimados para o modelo gerado para remoção de COT aos 15 minutos de reação.

Tabela 27 - Efeitos estimados para remoção de COT em $t = 15$ minutos de reação de Foto-Fenton no intervalo estudado

Fatores	Efeito	Erro	t(4)	Valor de p	-95,% Limit. Conf.	+95,% Limit. Conf.
Média	39,805	5,603	7,104	0,002	24,248	55,361
(1)I (W.m^{-2})(L)	15,519	5,538	2,803	0,049	0,145	30,894
I (W.m^{-2})(Q)	2,787	4,362	0,639	0,558	-9,325	14,899
(2)CH ₂ O ₂ (mg.L^{-1})(L)	40,697	5,724	7,110	0,002	24,805	56,589
CH ₂ O ₂ (mg.L^{-1})(Q)	1,726	6,213	0,278	0,795	-15,525	18,976
1L x 2L	6,900	8,911	0,774	0,482	-17,842	31,641
R²	0,937					

Nota-se na Tabela 27 uma influência direta e positiva da irradiação (linear) e da concentração de peróxido (linear), indicando tanto que o peróxido quando a irradiação UV controlam a reação no sentido de maximizar a remoção do COT aos primeiros 15 minutos de reação como ocorre no início da reação ($t = 5$ min).

A Figura 31 apresenta o digrama de Pareto para a estimativa do efeito encontrado para remoção do COT aos 15 minutos de reação.

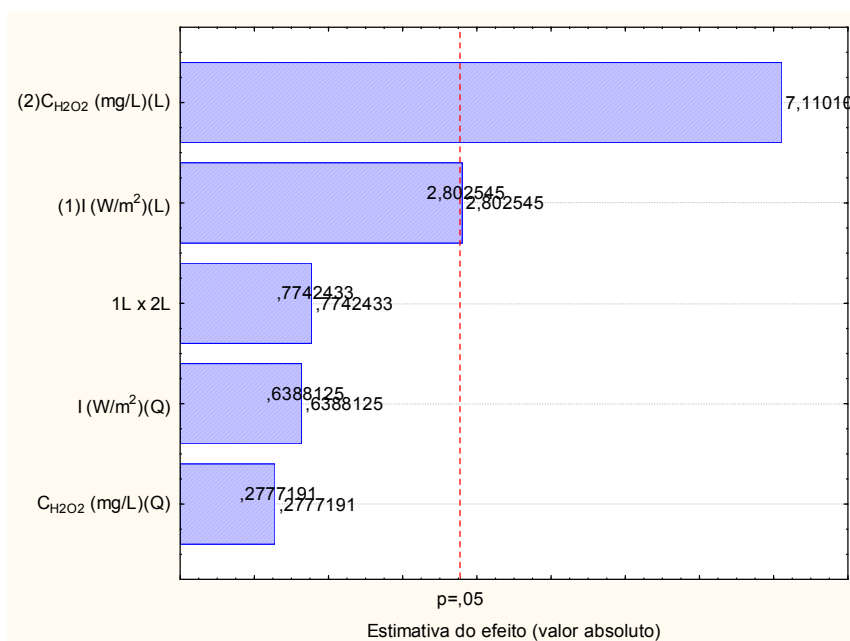


Figura 31 – Diagrama de Pareto para remoção de COT no tempo de reação $t = 15$ minutos para reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.

Observa-se no diagrama de Pareto (Figura 31) que: há significância apenas da concentração de peróxido (linear) e de irradiação (linear) positivos, mas não para a interação entre as variáveis (como o modelo para $t = 5$ min sugeria). Nessa caso a influência maior foi do reagente H_2O_2 (linear) no controle da remoção do COT sendo a influência da irradiação menos preponderante em comparação com a concentração de peróxido aos 15 minutos para o intervalo estudado.

A Figura 32 apresenta o gráfico dos valores observados *versus* preditos para remoção de COT aos 15 minutos de reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.

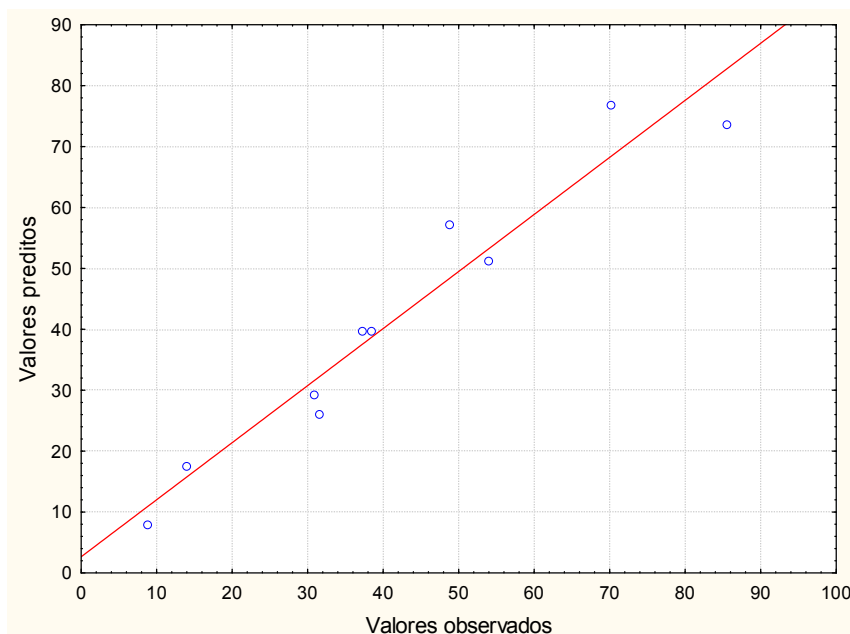


Figura 32 - Valores observados *versus* preditos para remoção de COT no tempo de reação $t = 15$ minutos para reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.

O ajuste ao modelo apresentado foi razoável, evidenciado pelo afastamento dos pontos (valores observados) da linha que regula os valores preditos, o que já era de se esperar uma vez que o valor de R^2 é inferior à 95% confiabilidade.

Observa-se que tanto a concentração de peróxido quando a irradiação tiveram efeitos positivos sobre a remoção do COT, contudo as interações entre as variáveis e seus efeitos quadrados não foram significativos no modelo. O modelo que descreve esse comportamento para os 15 minutos de reação no intervalo estudado é dado pela Equação 35.

$$Y = 39,805 + 15,519I + 40,697C_{H2O2} \quad (35)$$

O coeficiente de determinação foi de $R^2 = 0,937$, indicando que o modelo não está bem ajustado num nível de confiabilidade de 95%, contudo a repetição da análise demonstrou que o modelo gerado realmente é o expresso na Equação 28. A falta de confiabilidade pode ser inerente à erros analíticos ou mesmo ao comportamento diverso da remoção do COT nesse tempo de reação.

Os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para remoção de COT aos 15 minutos de reação de Foto-Fenton estão apresentados na Figura 33a e 33b, respectivamente.

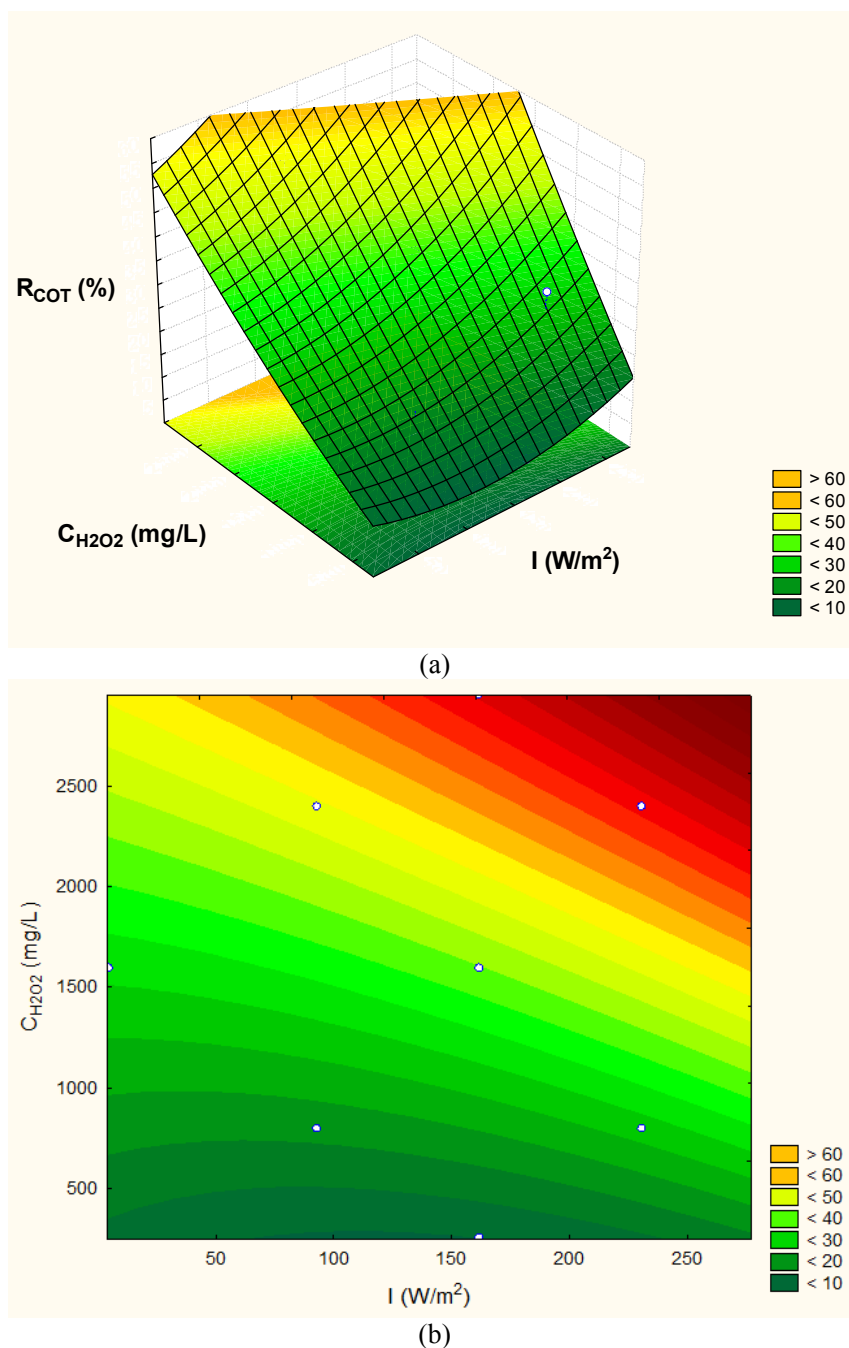


Figura 33 - Superfície de resposta e curvas de contorno da interação das variáveis estudadas para remoção de COT no tempo de reação $t = 15$ minutos para reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.

Para a superfície de resposta (Figura 33a), que representa a concentração do peróxido de hidrogênio e da irradiação UV, pode-se observar uma tendência de aumento da remoção de COT atingindo um valor superior à 60% após um tempo de reação de 15 minutos. Isso ocorre

com o aumento para uma concentração de peróxido superior à 2300 mg.L⁻¹, independentemente da potência da irradiação utilizada.

Os resultados obtidos após a aplicação da ANOVA para t = 60 minutos (fim da reação) do planejamento experimental para reação de Foto-Fenton estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 - ANOVA para remoção de COT em t = 60 minutos de reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.

Fatores	Soma dos Quadrados (SQ)	Df	Soma da Média	Valor de F	Valor de p
(1)I (W.m ⁻²)(L)	2474,706	1	2474,706	72,087	0,001
I (W.m ⁻²)(Q)	916,612	1	916,612	26,700	0,007
(2)CH ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)(L)	6343,435	1	6343,435	184,780	0,000
CH ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)(Q)	200,976	1	200,976	5,854	0,073
1L x 2L	121,598	1	121,598	3,542	0,133
Erro	137,319	4	34,330		
SQ Total	9247,989	9			

Pode-se observar pelo modelo a influência significativa irradiação (linear), irradiação (Q) e peróxido (linear).

A Tabela 29 apresenta os efeitos estimados para o modelo gerado para remoção de COT aos 60 minutos de reação.

Tabela 29 - Efeitos estimados para remoção de COT em t = 60 minutos de reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.

Fatores	Efeito	Erro	t(4)	Valor de p	-95,% Limit. Conf.	+95,% Limit. Conf.
Média	37,885	3,684	10,284	0,001	27,657	48,114
(1)I (W.m ⁻²)(L)	30,913	3,641	8,490	0,001	20,804	41,022
I (W.m ⁻²)(Q)	14,821	2,868	5,167	0,007	6,857	22,785
(2)CH ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)(L)	51,157	3,763	13,593	0,000	40,709	61,606
CH ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)(Q)	9,884	4,085	2,420	0,073	-1,458	21,226
1L x 2L	11,027	5,859	1,882	0,133	-5,240	27,295
R ²	0,985					

Nota-se na Tabela 29 uma influência positiva da irradiação (linear e quadrática) e da concentração de peróxido (linear e quadrática), sendo que a concentração de peróxido (linear) apresenta efeito preponderante.

A Figura 34 apresenta o diagrama de Pareto para a estimativa do efeito encontrado para remoção do COT nos 60 minutos de reação.

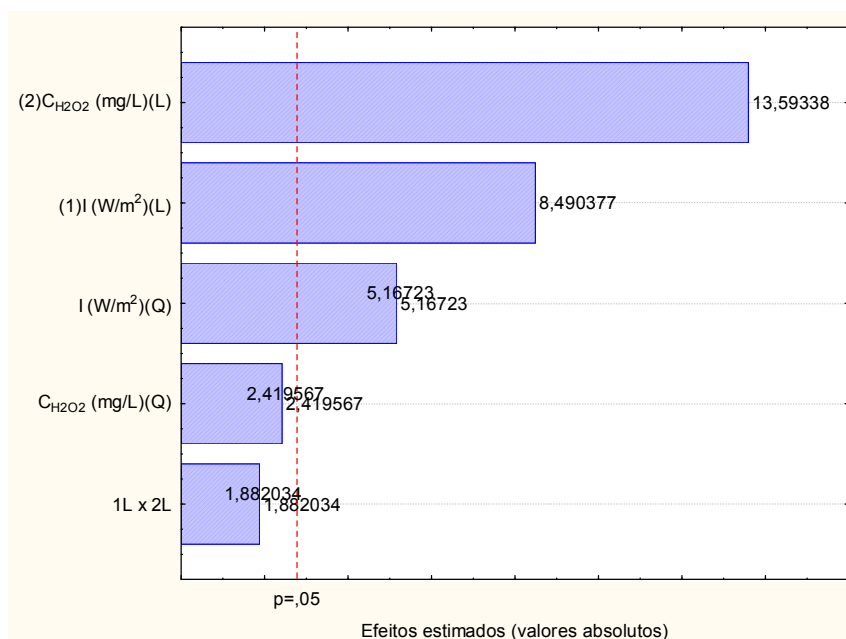


Figura 34 – Diagrama de Pareto para remoção de COT no tempo de reação $t = 60$ minutos para reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.

Observa-se que o digrama de Pareto (Figura 34) descreve: valores positivos apenas para a concentração de peróxido (linear) e a irradiação (linear e quadrática), mas não para a interação entre as variáveis (como o modelo para $t = 5$ min sugeria). Nessa caso a influência maior da ainda é do reagente H_2O_2 no controle da remoção do COT, mesmo que nessa fase da reação este já tenha sido provavelmente consumido totalmente, mas mesmo assim a influência da irradiação ainda é forte ao final da reação para o intervalo estudado.

A Figura 35 apresenta o gráfico dos valores observados *versus* preditos para remoção de COT aos 60 minutos de reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.

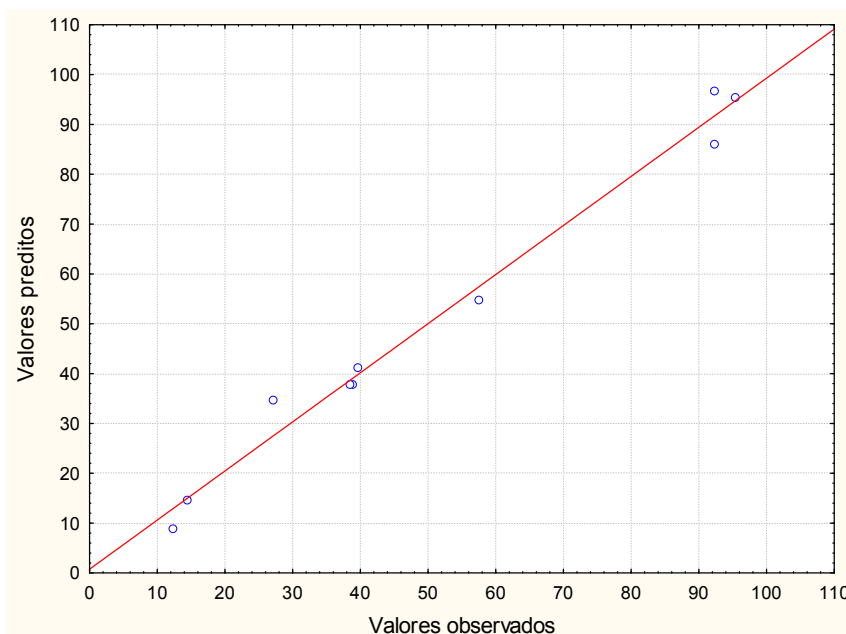


Figura 35 - Valores observados *versus* preditos para remoção de COT no tempo de reação $t = 60$ minutos para reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.

Observa-se que tanto a concentração de peróxido quando a irradiação tiveram efeitos positivos sobre a remoção do COT com seus efeitos quadrados positivos, mas a interação entre as variáveis não aconteceu. O modelo que descreve esse comportamento para os 60 minutos (fim da reação) de reação no intervalo estudado é dado pela Equação 36.

$$Y = 37,885 + 30,913I + 14,821I^2 + 51,157C_{H_2O_2} + 9,884C_{H_2O_2}^2 \quad (36)$$

O coeficiente de determinação foi de $R^2 = 0,985$, indicando que o modelo está bem ajustado num nível de confiabilidade de 95% para modelo gerado.

Os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para remoção de COT aos 60 minutos de reação de Foto-Fenton estão apresentados nas Figura 36a e 36b, respectivamente.

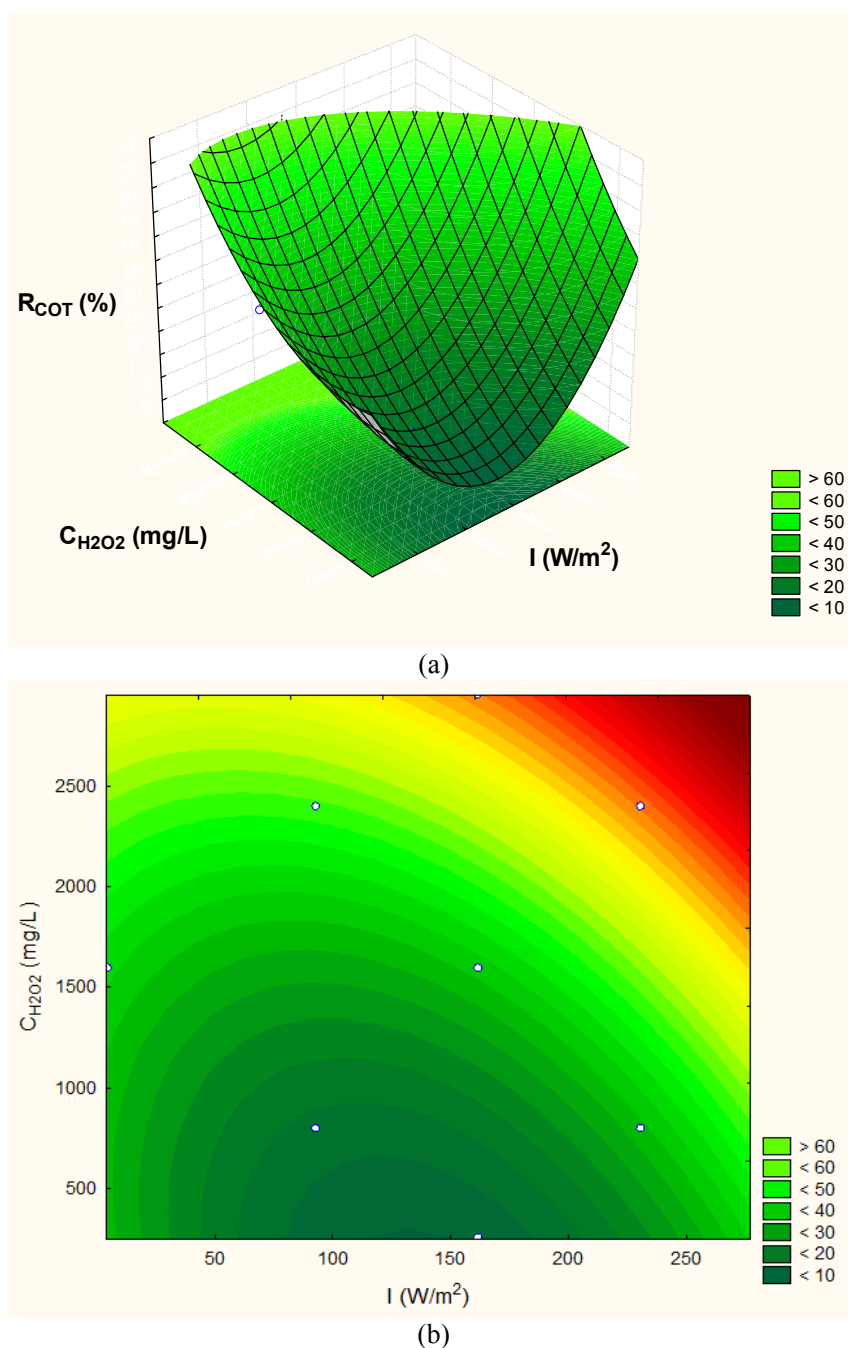


Figura 36 - Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) da interação das variáveis estudadas para remoção de COT no tempo de reação $t = 60$ minutos para reação de Foto-Fenton no intervalo estudado.

Para a superfície de resposta (Figura 36a) que representa a interação entre a concentração do peróxido de hidrogênio e da irradiação UV, pode-se observar uma tendência de aumento da remoção de COT alcançando valores superior à 60%. Isso ocorre para as concentrações de peróxido superiores à 2300 mg.L^{-1} em valores médios de irradiação (250

W.m⁻²). Com a concentração de peróxido abaixo desse valor com menores valores de irradiação, obtêm-se remoção de COT menores (inferior à 20%)

Tais resultados apontam que o consumo do peróxido de hidrogênio acontece mais rápido na reação de Foto-Fenton favorecendo à formação do radical hidroxila que oxida a matéria orgânica presente aumentando assim à mineralização do COT. Tal afirmação pode ser relatada uma vez que, segundo Nogueira *et al.* (2007), o efeito do acréscimo de luz na reação de degradação é atribuído à redução das espécies de ferro (II) e ferro (III) presentes no meio, esse último rapidamente formado levando à sua precipitação ao final da reação, que irão reagir com H₂O₂ dando prosseguimento à reação de Fenton.

Os mesmos autores relatam que a absorbância dos íons férricos (Fe³⁺), liberados na reação, pode se estender até o espectro de luz visível podendo chegar à 400nm de absorbância, o que justificaria a aplicação de faixas de irradiação solar como as estudadas nesse trabalho para a reação de Foto-Fenton (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Com respeito à conversão de COT obtida nos ensaios que chegou à 95% para altas concentrações do H₂O₂ operando à 57°C com 85mg.L⁻¹ do íon ferroso numa mediana faixa de irradiação UV aplicada, considera-se esse valor satisfatório.

Partindo da equação que descreve o comportamento da remoção do COT para 60 minutos da reação de Foto-Fenton foi realizada a otimização do experimento cujos dados para conversão de COT estão expressos na Figura 37. As condições de operação foram: T = 57°C; C_{Fe2+} = 85 mg.L⁻¹; concentração máxima de peróxido e irradiação mediana I = 161,4 W.m⁻².

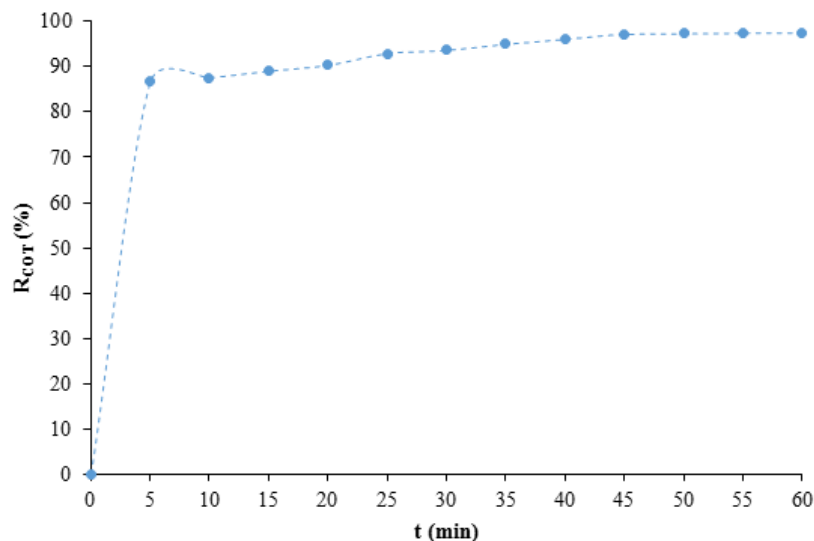


Figura 37 - Remoção de COT para ensaio de otimização da reação de Foto-Fenton ($T = 57^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 85 \text{ mg.L}^{-1}$, $I = 161,4 \text{ W.m}^{-2}$)

Através da Figura 37, pode-se observar que o comportamento da conversão do COT alcançou o que era esperado pelo modelo gerado para otimização do processo. A conversão máxima de COT em $t = 60$ minutos à 97%, o que se caracteriza como um excelente resultado em comparação com os já apresentados na literatura. Vale ainda ressaltar que a continuidade da reação por mais pelo menos 60 minutos ($t = 120 \text{ min}$) possivelmente poderia levar à completa mineralização total do PNF. Todavia, o processo pode ser executado num tempo de cinco minutos, pois a remoção do COT atingiu um valor de 87% em $t = 5 \text{ min}$. Caso o valor do COT seja abaixo dos valores exigidos pelos órgãos de fiscalização o custo operacional do processo se torna muito atrativo.

Os resultados dos ensaios extras realizados com objetivo de comparar as remoções do COT nas diferentes reações (Fenton, Foto-Fenton, Fotólise direta (UV), Peróxido de hidrogênio com irradiação ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)) estão apresentados na Figura 38.

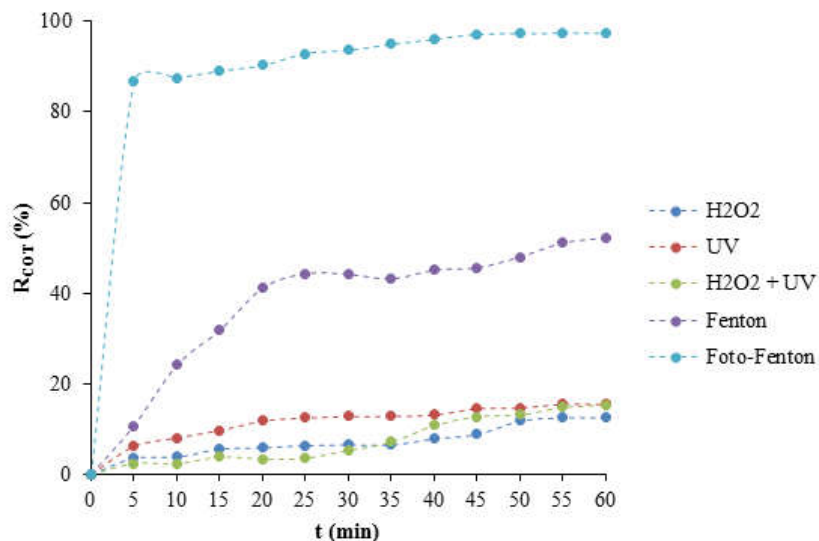


Figura 38 - Comparativo entre a remoção do COT para as diferentes reações estudadas

Nota-se a baixa conversão do COT para ensaios de fotólise, do peróxido somado a irradiação e apenas do peróxido, não chegando nem à 20%, o que indica que reações mais complexas, como Fenton e Foto-Fenton, são mais efetivas na mineralização do PNF na faixa estudada, alcançando valores de 52% e 97%, respectivamente, ao final da reação.

4.5 CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DO P-NITROFENOL

Para obter a cinética de oxidação para as reações estudadas utilizou-se os dados de otimização das reações de oxidação do p-Nitrofenol dos processos de Fenton e Foto-Fenton, respectivamente, estudados nas condições ótimas obtidas após análise estatística dos dados. As condições otimizadas estudadas no processo estão apresentados na Tabela 30.

Tabela 30 - Reações de oxidação do PNF acompanhadas por COT nas condições otimizadas estudadas para os processos de Fenton e Foto-Fenton.

Tempo (min)	Fenton			Foto-Fenton		
	COT (mgC.L ⁻¹)	COT/COT ₀	Conversão (%)	COT (mgC.L ⁻¹)	COT/COT ₀	Conversão (%)
0	290,00	1,00	0,00	284,19	1,00	0,00
5	258,70	0,89	10,79	37,90	0,13	86,66
10	220,01	0,76	24,13	35,40	0,12	87,54
15	197,70	0,68	31,83	31,10	0,11	89,06
20	170,75	0,59	41,12	27,50	0,10	90,32
25	161,60	0,56	44,28	20,10	0,07	92,93
30	162,00	0,56	44,14	18,10	0,06	93,63
35	164,89	0,57	43,14	14,30	0,05	94,97
40	159,20	0,55	45,10	11,20	0,04	96,06
45	157,85	0,54	45,57	8,00	0,03	97,18
50	150,80	0,52	48,00	7,70	0,03	97,29
55	141,90	0,49	51,07	7,30	0,03	97,43
60	138,70	0,48	52,17	7,25	0,03	97,45

Com base nos resultados apresentados realizou-se regressões não lineares utilizando a ferramenta *Solver* a partir da Equação 24 a fim de obter as constantes cinéticas para a oxidação do p-Nitrofenol via Fenton e Foto-Fenton. Os resultados são apresentados na Tabela 31.

Tabela 31 - Valores das constantes cinéticas da reação de oxidação do PNF em reações conduzidas nos pontos otimizadas para oxidação via Fenton e Foto-Fenton.

Constante de Velocidade	Fenton	Foto-Fenton
k ₁ (min ⁻¹)	0,038	0,339
k ₂ (min ⁻¹)	0,001	0,034
k ₃ (min ⁻¹)	0,035	1,688

4.5.1 Estudo para reação de Fenton

Pode-se observar na Tabela 31 que o valor de k₃, que representa a velocidade com o PNF mineraliza-se totalmente, com uma constante de velocidade 0,035 min⁻¹, enquanto o valor de k₁, que representa o quanto do PNF converte-se em composto intermediários, tem uma constante de velocidade de 0,038 min⁻¹, indicando para a reação de Fenton o PNF tende à converte-se mais rápido em seus intermediários do que a mineralizar-se, e isso fica visível nos resultados de formação de intermediários. Por outro lado, os intermediários sofreram mineralização (k₂) com uma velocidade muito baixa em comparação as anteriores (0,001 min⁻¹

¹⁾, ou seja, há conversão dos intermediários gerados (como apresentado no índice 4.5). Vale ainda salientar que a mineralização dos intermediários gerados durante a reação de Fenton não é fácil, o que justificaria a remoção de COT não muito superior à 50%.

As Figuras 39, 40 e 41 apresentam, respectivamente, o ajuste dos dados experimentais da fração residual do COT com o modelo LKM proposto com a correlação entre os valores observados e preditos pelo modelo e os resíduos para o modelo proposto para conversão do COT na reação de Foto-Fenton otimizada, respectivamente.

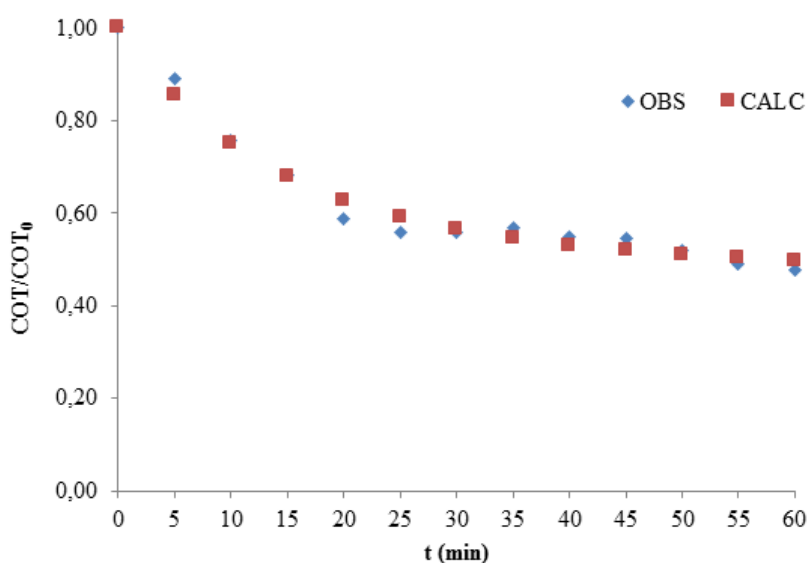


Figura 39 - Ajuste dos dados experimentais com o modelo LKM proposto para oxidação do PNF via reação de Fenton.

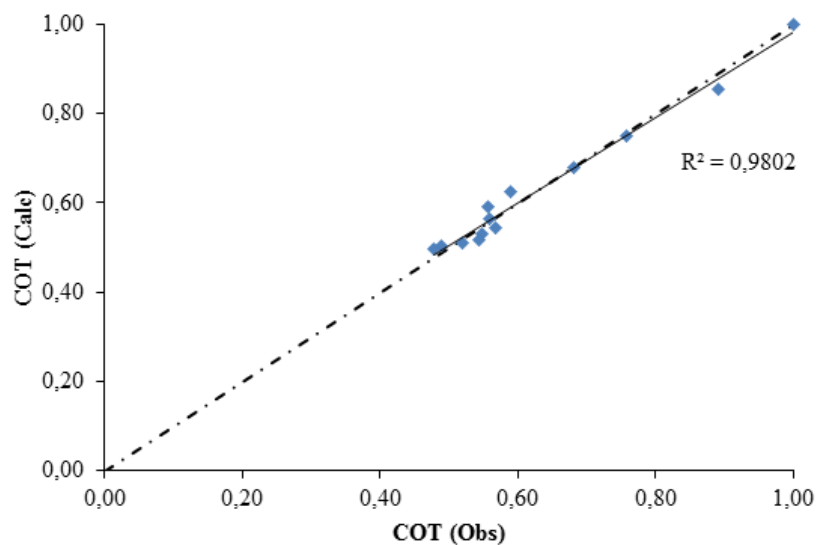


Figura 40 - Valores observados experimentalmente *versus* valores preditos pelo modelo LKM proposto para oxidação do PNF via reação de Fenton.

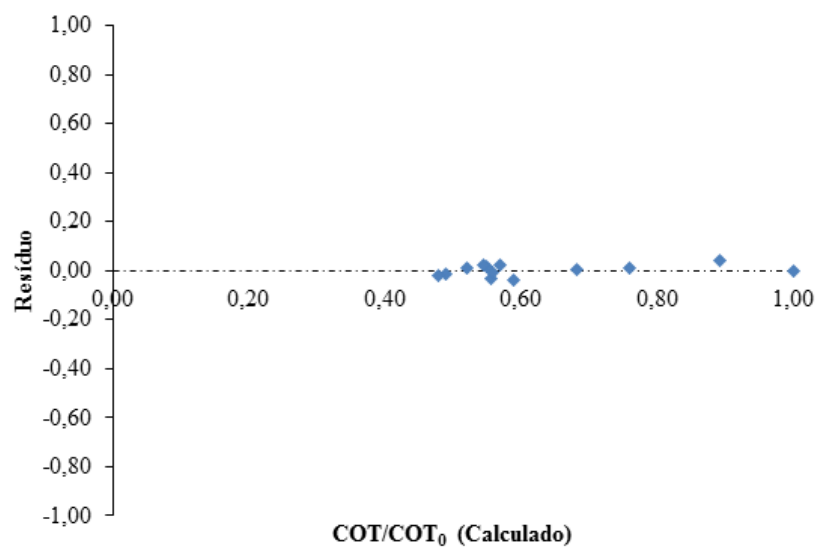


Figura 41 - Gráfico dos resíduos da conversão do COT de acordo com o modelo LKM proposto para oxidação do PNF via reação de Fenton.

Os resultados experimentais ajustaram-se adequadamente ao modelo proposto com o coeficiente de determinação (% de variação explicada) igual à 0,980 para o modelo estudado de mineralização do PNF via reação de Fenton.

4.5.2 Estudo para reação de Foto-Fenton

Pode-se observar na Tabela 31 que o valor de k_3 , que representa a velocidade com o PNF mineraliza-se totalmente, tem uma constante de velocidade de $1,688 \text{ min}^{-1}$, enquanto o valor de k_1 , que representa o quanto do PNF converte-se em composto intermediários, tem uma constante de velocidade de $0,339 \text{ min}^{-1}$, indicando que a mineralização do PNF ocorre mais rapidamente que a formação dos intermediários durante o processo. Tal dado corrobora o que a literatura afirma acerca da reação de Foto-Fenton ocorre de forma mais rápida em comparação com a reação Fenton através do emprego da radiação UV, o que garante uma maior conversão da matéria orgânica em CO_2 e água com os dados de otimização do experimento em comparação para remoção do COT.

Nota-se ainda que a velocidade de conversão dos intermediários (k_2) quando são gerados é muito maior ($0,034$), e baixa em comparação com a velocidade de conversão direta do PNF ($k_3 = 1,688 \text{ min}^{-1}$), porém indicando que quando o PNF tende a formar seus intermediários durante a reação de Foto-Fenton, estes também serão mineralizados com velocidade relativamente baixa.

As Figuras 42, 43 e 44 apresentam, respectivamente, o ajuste dos dados experimentais com o modelo LKM proposto, com a correlação entre os valores observados e preditos pelo modelo e os resíduos para o modelo proposto para conversão do COT na reação de Foto-Fenton otimizada, respectivamente.

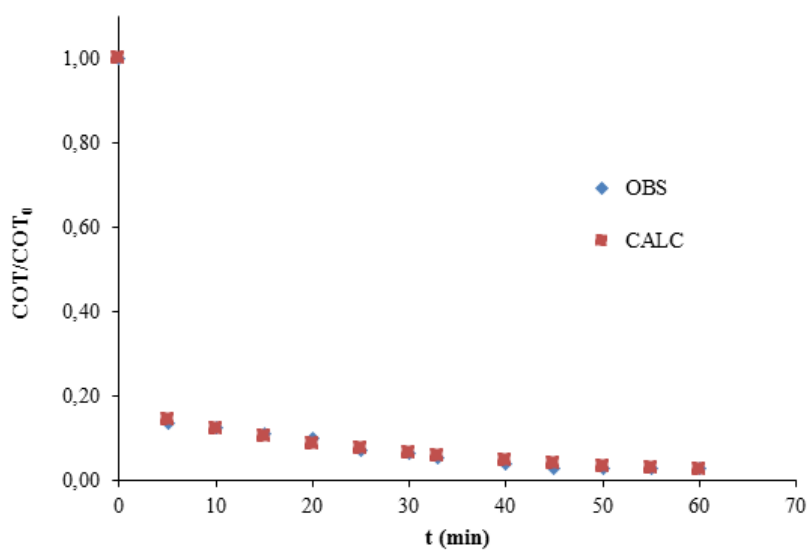


Figura 42 - Ajuste dos dados experimentais com o modelo LKM proposto para oxidação do PNF via reação de Foto-Fenton.

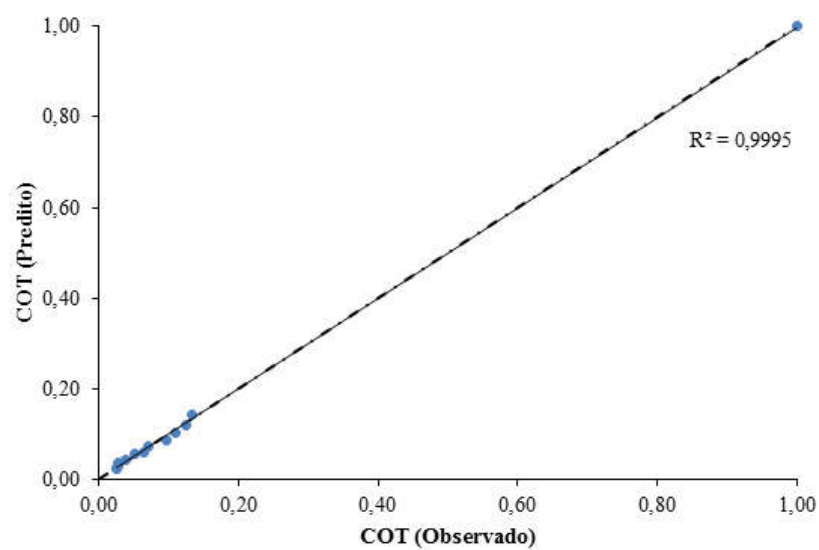


Figura 43 - Valores observados experimentalmente *versus* valores preditos pelo modelo LKM proposto para oxidação do PNF via reação de Foto-Fenton.

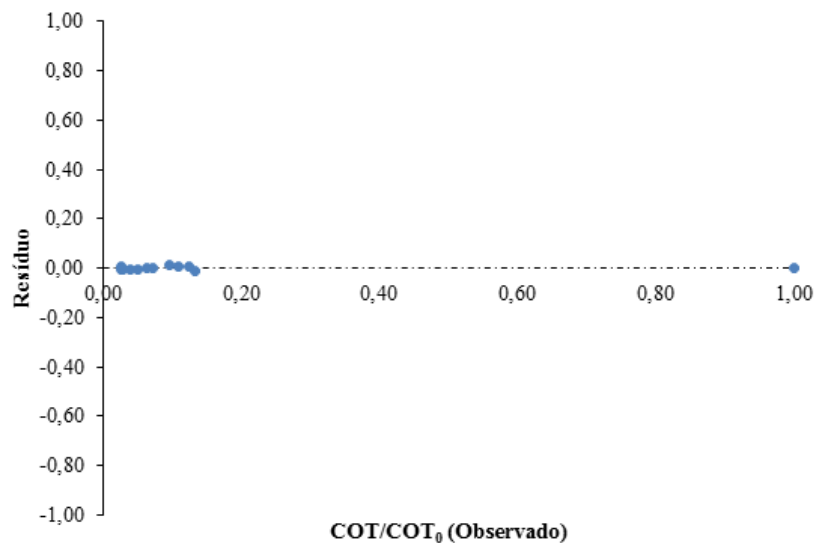


Figura 44 - Gráfico dos resíduos da conversão do COT de acordo com o modelo LKM proposto para oxidação do PNF via reação de Foto-Fenton.

Os resultados experimentais ajustaram-se adequadamente ao modelo proposto com o coeficiente de determinação (% de variação explicada) igual à 0,999 para o modelo estudado de mineralização do PNF via reação de Foto-Fenton.

4.6 TOXICIDADE AGUDA

Os resultados obtidos para toxicidade aguda das amostras do planejamento DCCR adotado para reação de Fenton nos tempos $t = 15$ minutos e $t = 60$ minutos (final da reação) estão apresentados na Tabela 32.

Tabela 32 - Toxicidade aguda (%) para os tempos reacionais $t = 15$ minutos e $t = 60$ minutos para o planejamento DCCR adotado na reação de Fenton.

Ensaio	15 min	60 min
	%	
1	65,990	20,080
2	42,500	10,910
3	0,000	0,000
4	0,000	0,000
5	35,860	16,170
6	42,120	0,000
7	0,000	0,000
8	0,000	0,000
PC1	28,640	14,710
PC2	28,010	14,460
PC3	28,930	13,940
E1	18,140	0,000
E2	30,400	11,010
E3	34,570	0,000
E4	0,000	0,000
E5	0,000	0,000
E6	0,000	0,000

Nota-se que em todos os ensaios ocorreu uma diminuição da toxicidade aguda na comparação entre $t = 15$ minutos e $t = 60$ minutos. Nas amostras com as maiores concentrações de peróxido 1600, 2400 e 2945,6 mg.L⁻¹ nos ensaios (3, 4, 7, 8, E4, E5 e E6), a toxicidade foi insignificante, o que poderia sugerir que a reação de Fenton nessas condições tende a reduzir a toxicidade das amostras em comparação à toxicidade aguda do composto (solução modelo) que é de 47,95%.

Observa-se, ainda, que para o ensaio 1 ($T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{CH}_2\text{O}_2 = 800 \text{ mg.L}^{-1}$ e $\text{C}_{\text{Fe}^{2+}} = 40 \text{ mg.L}^{-1}$) a toxicidade em 15 minutos de reação foi de mais 65% o que possivelmente indicaria que os intermediários formados nesse momento de reação aumentam a toxicidade do efluente, mas que aos 60 minutos a toxicidade cai para 20%, o que indicaria a possível presença do PNF ou de intermediários não mineralizados.

Comparando os resultados da toxicidade aguda com a degradação do PNF para esse mesmo planejamento (Tabela 14) nota-se que não há total correspondência entre os valores de toxicidade apresentados pelas amostras com a presença de PNF ainda no meio, uma vez que o composto foi quase que totalmente degradado na maioria dos ensaios. Nos ensaios (1, 5 e 6) com o PNF é possível fazer uma hipótese indicando que a toxicidade apresentada nesses ensaios é fruto da presença do PNF no meio.

Com relação aos intermediários encontrados nesse mesmo planejamento as altas toxicidades poderiam ser explicadas pela presença de p-nitrocatecol e p-benzoquinona no meio, uma vez que nos ensaios 8 e E6, por exemplo, a toxicidade é insignificante enquanto que nenhum composto (PNF, PNC, HQ ou PBQ) foi identificado.

Outro ponto que vale ser salientado é que a toxicidade pode estar associada à outros compostos formados na reação, porém não identificados nesse trabalho, que poderiam atuar de forma à termos um efluente, mesmo tratado, com toxicidade elevada.

A toxicidade aguda para o ensaio otimizado da reação Fenton apresentou resultado insignificante para todos os tempos de amostragem (conforme mostra a Tabela 33).

Para os ensaios nas condições otimizadas comparativos (UV, H_2O_2 e H_2O_2/UV) com as reações de Fenton e Foto-Fenton também foi determinada a toxicidade aguda como apresentado na Tabela 33.

Tabela 33 -Toxicidade aguda das amostras de diferentes reações.

t (min)	Fenton	Foto-Fenton	UV %	H_2O_2	H_2O_2/UV
5	0,000	63,000	62,030	94,500	0,000
10	0,000	49,870	34,760	92,520	0,000
15	0,000	35,860	30,140	77,590	0,000
20	0,000	33,970	28,840	50,650	0,000
25	0,000	27,970	29,170	26,080	0,000
30	0,000	5,071	29,150	0,000	0,000
35	0,000	0,000	28,940	0,000	0,000
40	0,000	0,000	28,840	0,000	0,000
45	0,000	0,000	28,170	0,000	0,000
50	0,000	0,000	29,120	0,000	0,000
55	0,000	0,000	29,020	0,000	0,000
60	0,000	0,000	29,700	0,000	0,000

Nota-se que mesmo o PNF ainda se fazendo presente nas amostras dos ensaios UV, H_2O_2 e H_2O_2/UV , como mostra a Figura 15, a toxicidade se tornou insignificante em todas as amostras do ensaio com H_2O_2/UV , o que não foi esperado, e também a partir dos 30 minutos do ensaio realizado apenas na presença do peróxido de hidrogênio. Para o ensaio com aplicação da radiação UV a toxicidade caiu de 62% para 29% ao final da reação. Para o ensaio de Foto-Fenton a toxicidade chega à 6% aos 30 minutos (amostra 6) o que gera uma

correlação com os dados apresentados na Figura 16 com respeito a presença dos ácidos oxálicos e oxâmicos mesmo com a degradação do PNF.

Uma gama completa de composto presentes na amostra durante a reação pode levar a resultados de toxicidade variáveis. Porém, em alguns ensaios tais parâmetros podem ser considerados satisfatórios para descrever a presença de alguns compostos.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

- A Aplicação do reagente Fenton no tratamento do p-Nitrofenol no intervalo estudado no planejamento experimental foi eficiente na degradação do composto chegando à 100% no ensaio otimizado, contudo, a conversão do COT foi de 52%, o que gerou a necessidade da aplicação da radiação UV (reação de Foto-Fenton) visando maximizar os resultados de conversão do COT;
- A aplicação do processo de Foto-Fenton gerou a completa degradação do PNF e uma remoção do COT de mais de 97% no ensaio otimizado, satisfazendo o modelo adotado;
- O modelo KLM foi satisfatório para descrever o comportamento da conversão do COT para as duas reações (Fenton e Foto-Fenton) com excelente ajuste de dados;
- Foram identificados e quantificados o p-nitrocatecol e a p-benzoquinona nos ensaios realizados no planejamento experimental na reação de Fenton no intervalo estudado, no ensaio otimizado, contudo, nenhum intermediário foi identificado;
- Foram identificados e quantificados o p-nitrocatecol e a p-benzoquinona nos ensaios realizados no planejamento experimental na reação de Foto-Fenton no intervalo estudado, no ensaio otimizado, contudo, nenhum destes intermediários foi identificado, mas os ácidos oxálico e oxâmico estavam presentes;
- A hidroquinona não foi identificada em nenhum dos ensaios realizados.
- Foi possível realizar uma associação entre a degradação do PNF e a formação dos seus intermediários ao longo das reações (Fenton e Foto-Fenton) com os valores de toxicidade aguda determinados, caracterizando que essa técnica pode ser complementar para descrever o comportamento dessas espécies durante esse tipo de reação.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar outros poluentes aromáticos com suas misturas e analisar os feitos sinérgicos deles;
- Estudar efluente petroquímico real e suas peculiaridades visando aplicar técnicas de Processos Oxidativos Avançados como alternativa ao tratamento desse tipo de efluente;
- Utilizar outros processos, como radiação gama e ultrassom, no tratamento de uma diferente gama de compostos orgânicos estudando seus efeitos sinérgicos.

REFERÊNCIAS

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR. **Case Studies in Environmental Medicine**. Radon Toxicity. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, 1992.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR. **Public Health Assessment Guidance Manual**. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, 1992.
- ALAYGUT, Demet et al. Acute tubulointerstitial nephritis-uveitis (TINU) syndrome developed secondary to paracetamol and codeine phosphate use: two case reports. **Turk J Pediatr**, v. 56, n. 1, p. 92-96, 2014.
- ALMEIDA, Edna et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, p. 818-824, 2004.
- ALMEIDA, Fernanda Salbego Colombari de et al. Determinação das condições operacionais para o tratamento terciário de efluente frigorífico pelo processo integrado Fenton-Coagulação/Determination of operational conditions for tertiary treatment of slaughterhouse wastewater by the integrated Fenton-Coagulation process. **Revista Ambiente & Água**, v. 10, n. 3, p. 565, 2015.
- AMARAL, Bruno de Albuquerque. **Estudo do Processo de Oxidação Avançada do Fenol em Reator de Batelada Laboratorial**. 2014. 103f. 2014. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pernambuco, Recife.
- APHA, Awwa. WEF, 1998. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, v. 20, 1995.
- BAIRD, Colin. **Química Ambiental**. 2ª ed. Bookmann, Porto Alegre. 622p, 2002.
- BARBOSA, Charles S. et al. Removal of phenolic compounds from aqueous solutions using activated carbon prepared from water hyacinth (*Eichhornia crassipes*): kinetic and thermodynamic equilibrium studies. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 447-453, 2014.
- BETTINARDI, Ioná Walter. **Desenvolvimento do kit Monitox (biomassa liofilizada de *Vibrio fischeri*) para o automonitoramento da toxicidade de efluentes industriais**. 2009. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Processos Biotecnológicos da Universidade Federal do Paraná.
- BO, Longli et al. Degradation of p-nitrophenol in aqueous solution by microwave assisted oxidation process through a granular activated carbon fixed bed. **Water Research**, v. 40, n. 16, p. 3061-3068, 2006.
- BORDIGNON, Gustavo Lanferdini et al. Aplicação de Fotólise Direta a Efluente Sintético Contendo o Nonilfenol Etoxilado. 2013. **Salão de Iniciação Científica**, n. 25, out. 21-25. UFRGS, Porto Alegre, RS.
- BRANDÃO, Yana Batista. **Tratamento Térmico Por Contato Direto (dictt) de Efluentes Líquidos Fenólicos Em Uma Planta Semi-industrial: Estudo Experimental e Modelagem do Processo Por Redes Neurais Artificiais**. 2012. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.
- BRANDÃO, Yana et al. Treatment of phenolic effluents by a thermochemical oxidation process (DiCTT) and modelling by artificial neural networks. **Fuel**, v. 110, p. 185-195, 2013.

BRASIL - Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 430**, de 13 de maio de 2011, Brasília - Brasil.

BRASIL - Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 375**, de 29 de agosto de 2006, Brasília - Brasil.

CHEN, Xiaoqing; MURUGANANTHAN, Muthu; ZHANG, Yanrong. Degradation of p-Nitrophenol by thermally activated persulfate in soil system. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 1357-1365, 2016.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. **Norma Técnica L5 227**. 2001.

COSTA, Carla Regina et al. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

DU, Yingxun; ZHOU, Minghua; LEI, Lecheng. Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process. **Journal of hazardous materials**, v. 136, n. 3, p. 859-865, 2006.

ELSHAFEI, Gamal MS et al. Degradation of nitrobenzene at near neutral pH using Fe 2+–glutamate complex as a homogeneous Fenton catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1, p. 242-247, 2010.

EVANGELISTA, Zuzilene da Silva. **Estudo da remoção de compostos orgânicos, benzeno e tolueno, em solução aquosa por processo oxidativo avançado do tipo Fenton**. 2009. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

FARIA, Eros de. **Avaliação do uso da fotólise direta (UVC) e fotocatalise heterogênea (UVC/TIO2) para a remoção de diclofenaco, bezafibrato e etinilestradiol de água e efluente biológico**. 2011. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto.

FENTON, H. J. H. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, p. 899-910, 1894.

FERREIRA, Suenni Pires. **Processos oxidativos avançados para degradação da matéria orgânica do efluente da descontaminação da madeira tratada com arseniato de cobre cromato**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2015. UFRS: Porto Alegre, 2015.

IOREZE, Mariele; DOS SANTOS, Eliane Pereira; SCHMACHTENBERG, Natana. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

GEWEHR, André Granzotto et al. Aplicação da metodologia de superfície de resposta no tratamento de lixiviado de aterro sanitário utilizando processo Fenton. **Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**, v. 20, p. 1-8, 2013.

GOMES, Ana Isabel de Emílio. **Avaliação da ecotoxicidade de águas superficiais: aplicação à bacia hidrográfica do rio Leça**. 2007. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

HACKBARTH, Fabíola Vignola. **Remoção de metais de efluentes petroquímicos utilizando biomassa de macroalga marinha *Pelvetia Canaliculata* como adsorvente**. 2014. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

HAIR, Joseph F. et al. **Análise multivariada de dados**. Bookman, 2009.

HERRERA-MELIÁN, J. A. et al. Degradation and detoxification of 4-nitrophenol by advanced oxidation technologies and bench-scale constructed wetlands. **Journal of environmental management**, v. 105, p. 53-60, 2012.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Water Quality - **Determination of the Inhibitory Effect of Water Samples on the Light Emission of *Vibrio Fischeri*** (luminescent Bacteria Test) - Part 3: Method Using Freeze-dried Bacteria. 2005.

JAERGER, S. et al. Removal of p-Nitrophenol from Aqueous Solution Using Brazilian Peat: Kinetic and Thermodynamic Studies. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 226, n. 8, p. 1-12, 2015.

JIA, Lijuan et al. QSAR models for oxidative degradation of organic pollutants in the Fenton process. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 46, p. 140-147, 2015.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. Degradation of phenol and trichlorophenol by heterogeneous photo-Fenton process using Granular Ferric Hydroxide®: comparison with homogeneous system. **International Journal of Environmental Science and Technology**, p. 1-10, 2015.

KOJIMA, T.; NISHIJIMA, K.; MATSUKATA, M. Removal and recovery of phenol from FCC effluent. **Journal of Membrane Science**, v. 102, p. 43-47, 1995.

LI, L.; CHEN, P.; GLKOYNA, E. F. Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds. **AIChE Journal**, v. 11, n. 37, p. 1687-1697, 1991.

LIU, Baojian et al. Adsorption of phenol and p-nitrophenol from aqueous solutions on metal-organic frameworks: effect of hydrogen bonding. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 59, n. 5, p. 1476-1482, 2014.

LIU, Yongjun et al. Aqueous 4-nitrophenol decomposition and hydrogen peroxide formation induced by contact glow discharge electrolysis. **Journal of hazardous materials**, v. 181, n. 1, p. 1010-1015, 2010.

LOUREIRO, Mirella de Andrade. **Estudo do tratamento por oxidação avançada de solos da refinaria Abreu e Lima-PE contaminados por hidrocarbonetos**. 2010.

MA, Y. S. et al. Degradation of 4-nitrophenol using the Fenton process. **Water science and technology**, v. 42, n. 3-4, p. 155-160, 2000.

MALATO, Sixto et al. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 1, p. 1-15, 2002.

MARMITT, Sandro; FREIBERGER, Guilherme; STÜLP, Simone. Avaliação da degradação de corantes por processos oxidativos avançados: proposta de tecnologia limpa. **Destaques Acadêmicos**, v. 1, n. 4, 2013.

MARTINS, Rui C.; LOPES, Rodrigo JG; QUINTA-FERREIRA, Rosa M. Lumped kinetic models for single ozonation of phenolic effluents. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 2, p. 678-685, 2010.

MARTINS, Sónia Daniela Vaz et al. **Remoção de nitrofenóis de uma corrente de efluente rico**. 2012.

MATEUS, Nazaré Barata; BARBIN, Decio; CONAGIN, Armando. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 23, p. 1537-1546, 2008.

- MÉNDEZ, Daniel et al. A rotating disk study of the photocatalytic oxidation of p-nitrophenol on phosphorus-modified TiO₂ photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166, p. 529-534, 2015.
- MIERZWA, José C. et al. O uso racional e o reuso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria—estudo de caso da Kodak Brasileira. **São Paulo: USP**, 2002.
- MISHRA, Kashyap P.; GOGATE, Parag R. Intensification of sonophotocatalytic degradation of p-nitrophenol at pilot scale capacity. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 18, n. 3, p. 739-744, 2011.
- MORAVIA, Wagner Guadagnin. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. 2010. Tese de Doutorado. Tese de Doutorado.
- MORIWAKI, Cristiane et al. Estudo da degradação do fármaco Nabumetona por fotólise direta. **Acta Scientiarum. Health Sciences**, v. 23, p. 651-654, 2008.
- MOTA, André Luis Novais. **Desenvolvimento de um reator fotoquímico aplicável no tratamento de efluentes fenólicos presentes na indústria do petróleo**. 2005. 99f. 2005. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- NAKATSUJI, Yusuke; SALEHI, Zeinab; KAWASE, Yoshinori. Mechanisms for removal of p-nitrophenol from aqueous solution using zero-valent iron. **Journal of environmental management**, v. 152, p. 183-191, 2015.
- NAŁĘCZ-JAWECKI, Grzegorz; SAWICKI, Józef. Influence of pH on the toxicity of nitrophenols to Microtox® and Spirotox tests. **Chemosphere**, v. 52, n. 1, p. 249-252, 2003.
- NASCIMENTO, Tatiana Souza do, et al. Methemoglobinemia: from diagnosis to treatment. **Revista Brasileira de Anestesiologia**, v.58, p.6, p.651-664, 2008.
- NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, p. 400-408, 2007.
- OBEID, Layaly et al. Influence of a cationic surfactant on adsorption of p-nitrophenol by a magsorbent based on magnetic alginate beads. **Journal of colloid and interface science**, v. 457, p. 218-224, 2015.
- OLIVEIRA, Julierme Gomes Correia de. **Estudo teórico-computacional por via CFD e experimental da combustão do gás natural para tratamento de efluentes orgânicos líquidos aplicando a nova tecnologia DICTT**. 2009. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.
- OLIVEIRA, Julierme Gomes Correia de. **Uso de Processo Oxidativo Avançado para o Tratamento de Efluentes Líquidos Industriais Contaminados por p-Cresol Empregando a Tecnologia DiCTT**. 2014. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.
- OLIVEIRA, Maryelzy Felipe David de. **Estudo da modificação de bentonita para a remoção de fenol em águas produzidas na indústria de petróleo**. 2009. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- OTURAN, Mehmet A. et al. Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 16, p. 3474-3479, 2000.

PATNAIK, Pradyot; KHOURY, Jacques N. Reaction of phenol with nitrite ion: pathways of formation of nitrophenols in environmental waters. **Water research**, v. 38, n. 1, p. 206-210, 2004.

PEDROSA, Valber A. et al. Is the boron-doped diamond electrode a suitable substitute for mercury in pesticide analyses? A comparative study of 4-nitrophenol quantification in pure and natural waters. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 573, n. 1, p. 11-18, 2004.

PEIXOTO, André Luís de Castro. **Degradação do herbicida amicarbazona por fotólise direta e H₂O₂/UV em reator fotoquímico anular coaxial**. 2013. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

PEREIRA, Enio Bueno. et al. (org). **Atlas brasileiro de energia solar**. São José dos Campos : INPE, 2006

PERES, Fernando Antonio Serrapio, et al. Tratamento de águas de refrigeração com peróxido de hidrogênio. **Quim. Nova**, v. 31, n. 7, p. 1851-1855, 2008.

PETROBRÁS. **Relatório de Sustentabilidade 2014**. 81f. 2014.

POLEZA, Fernanda et al. Avaliação da toxicidade aguda para o organismo-teste *Vibrio fischeri* dos principais herbicidas e inseticidas aplicados na lavoura de arroz irrigado dos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul. **Rev Ecotoxicol Meio Ambiente**, v. 18, p. 107-114, 2008.

QIU, Cuicui et al. Investigation of the synergistic effects for p-nitrophenol mineralization by a combined process of ozonation and electrolysis using a boron-doped diamond anode. **Journal of hazardous materials**, v. 280, p. 644-653, 2014.

RAMTEKE, Lokeshkumar P.; GOGATE, Parag R. Removal of ethylbenzene and p-nitrophenol using combined approach of advanced oxidation with biological oxidation based on the use of novel modified prepared activated sludge. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 146-158, 2015.

RIBEIRO, Wagner Costa. **Geografia política da água**. Annablume Editora, 2008.

RODRIGUES-SILVA, Caio et al. Occurrence and degradation of quinolones by advanced oxidation processes. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 868-885, 2014.

SANTAELLA, Sandra Tédde et al. Treatment of petroleum refinery wastewater by reactors inoculated with *Aspergillus niger*. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 139-148, 2009.

SANTO, Carlos ME. A indústria de refinação de petróleo: características e tratamento das águas residuais. 2010. Universidade Lusofana do Porto: Porto, Portugal, 2010

SCHULER, A. **Cromatografia - A Gás e a Líquido**. 8º ed. Universidade Federal de Pernambuco. DEQ, 2004.

SHEN, Yung-Shuen; KU, Young. Treatment of gas-phase volatile organic compounds (VOCs) by the UVO₃ process. **Chemosphere**, v. 38, n. 8, p. 1855-1866, 1999.

SILVA, Milady Renata Apolinário da; OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo. Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. **Eclética química**, v. 29, n. 2, p. 19-26, 2004.

STALIKAS, Constantine D. et al. Degradation of medical X-ray film developing wastewaters by advanced oxidation processes. **Water research**, v. 35, n. 16, p. 3845-3856, 2001.

- SUN, Sheng-Peng; LEMLEY, Ann T. p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: process optimization, kinetics, and degradation pathways. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 349, n. 1, p. 71-79, 2011.
- SYCHEV, Aleksei Yakovlevich; ISAK, V. G. Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O_2 and H_2O_2 and of the oxidation of organic substrates. **Russian Chemical Reviews**, v. 64, n. 12, p. 1105-1129, 1995.
- TAMBANI, Pâmela Coelho. **Estudo da degradação de fenol e seus intermediários pelo processo UV/H₂O₂**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- TANG, Lin et al. Rapid reductive degradation of aqueous p-nitrophenol using nanoscale zero-valent iron particles immobilized on mesoporous silica with enhanced antioxidation effect. **Applied Surface Science**, v. 333, p. 220-228, 2015.
- TAO, Hu-Chun et al. Degradation of p-nitrophenol in a BES-Fenton system based on limonite. **Journal of hazardous materials**, v. 254, p. 236-241, 2013.
- TASSEROUL, Ludivine et al. Kinetic study of p-nitrophenol photodegradation with modified TiO₂ xerogels. **Chemical Engineering Journal**, v. 191, p. 441-450, 2012.
- TEODOSIO, Jailson Rolim. **Estudo e otimização das condições operacionais do processo de oxidação termoquímica DiCTT no tratamento de efluentes líquidos fenólicos numa planta semi-industrial**. 2010. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.
- URIBE, Inmaculada Ortiz et al. Advanced technologies for water treatment and reuse. **AIChE Journal**, v. 61, n. 10, p. 3146-3158, 2015.
- US EPA - United States Environmental Protection Agency. **Clean Water Act**. Boston, 2007.
- VERENICH, Svetlana; KALLAS, Juha. Wet oxidation lumped kinetic model for wastewater organic burden biodegradability prediction. **Environmental science & technology**, v. 36, n. 15, p. 3335-3339, 2002.
- WANG, Jingjing et al. An Advanced MoS₂/Carbon Anode for High-Performance Sodium-Ion Batteries. **Small**, v. 11, n. 4, p. 473-481, 2015.
- XIANLING, Liu et al. The pilot study for oil refinery wastewater treatment using a gas-liquid-solid three-phase flow airlift loop bioreactor. **Biochemical engineering journal**, v. 27, n. 1, p. 40-44, 2005.
- XIE, Fengchun et al. Alternate pulses of ultrasound and electricity enhanced electrochemical process for p-nitrophenol degradation. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 28, p. 199-206, 2016.
- YASSUMOTO, Lizia; MONEZI, Natália Mariana; TAKASHIMA, Keiko. Descoloração de alguns azocorantes por processos de fotólise direta e H₂O₂/UV. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 30, n. 2, p. 117-124, 2009.
- YU, Shaoqing; HU, Jun; WANG, Jianlong. Gamma radiation-induced degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of hydrogen peroxide (H_2O_2) in aqueous solution. **Journal of hazardous materials**, v. 177, n. 1, p. 1061-1067, 2010.
- ZHAO, Chun et al. Role of pH on photolytic and photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline in aqueous solution under visible/solar light: kinetics and mechanism studies. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 134, p. 83-92, 2013.

APÊNDICES

APÊNDICE A - OBTENÇÃO DAS EQUAÇÕES DA CINÉTICA DE REAÇÃO DO MODELO LKM

Realizou-se a integração relevante ao componente A. Trata-se de uma equação diferencial de primeira ordem homogênea.

$$\frac{dC_A}{dt} = -(k_1 + k_3)C_A$$

$$\frac{dC_A}{C_A} = -(k_1 + k_3)dt$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -(k_1 + k_3) \int_0^t dt$$

$$\ln C_A - \ln C_{A0} = -(k_1 + k_3)t$$

$$\ln \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right) = -(k_1 + k_3)t$$

Obtêm-se então a Equação a seguir:

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-(k_1 + k_3)t}$$

Realizando a integração da equação relevante ao componente B, uma equação diferencial de primeira ordem não homogênea, faz-se necessário primeiramente encontrar a solução homogênea e assim a solução geral:

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B$$

Ao tornar esta equação em diferencial de primeira ordem homogênea:

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_2 C_B$$

$$\frac{dC_B}{C_B} = -k_2 dt$$

$$\begin{aligned}
\int \frac{dC_B}{C_B} &= -k_2 \int dt \\
\ln C_B &= -k_2 t + K \\
C_B &= e^{K-k_2 t} \\
C_B &= e^K \cdot e^{-k_2 t} \\
C_B &= A \cdot e^{-k_2 t} \quad (\diamond)
\end{aligned}$$

Assim, a equação Equação $(\diamond)$ é tratada como solução homogênea:

$$\begin{aligned}
\frac{d(A \cdot e^{-k_2 t})}{dt} &= k_1 (C_{A0} \cdot e^{-(k_1+k_3)t}) - k_2 (A \cdot e^{-k_2 t}) \\
\frac{dA}{dt} e^{-k_2 t} + A \frac{d(e^{-k_2 t})}{dt} &= k_1 C_{A0} \cdot e^{-(k_1+k_3)t} - k_2 A \cdot e^{-k_2 t} \\
\frac{dA}{dt} e^{-k_2 t} - k_2 A \cdot e^{-k_2 t} &= k_1 C_{A0} \cdot e^{-(k_1+k_3)t} - k_2 A \cdot e^{-k_2 t} \\
\frac{dA}{dt} e^{-k_2 t} &= k_1 C_{A0} \cdot e^{-(k_1+k_3)t} - k_2 A \cdot e^{-k_2 t} + k_2 A \cdot e^{-k_2 t} \\
\frac{dA}{dt} &= \frac{k_1 C_{A0} \cdot e^{-(k_1+k_3)t}}{e^{-k_2 t}} \\
\frac{dA}{dt} &= k_1 C_{A0} \cdot e^{-(k_1+k_3)t} \cdot e^{-k_2 t} \\
\frac{dA}{dt} &= k_1 C_{A0} \cdot e^{-(k_1-k_2+k_3)t} \\
\int dA &= k_1 C_{A0} \int e^{-(k_1-k_2+k_3)t} dt \\
A &= \left(\frac{-k_1}{k_1 - k_2 + k_3} \right) C_{A0} \cdot e^{-(k_1-k_2+k_3)t} + K^* \quad (\diamond\diamond)
\end{aligned}$$

Aplicando a equação $(\diamond\diamond)$ em $(\diamond)$ obtemos a solução geral:

$$C_B = \left[\left(\frac{-k_1}{k_1 - k_2 + k_3} \right) C_{A0} \cdot e^{-(k_1-k_2+k_3)t} + K^* \right] e^{-k_2 t}$$

$$C_B = \left(\frac{-k_1}{k_1 - k_2 + k_3} \right) C_{A0} \cdot e^{-(k_1 + k_3) \cdot t} + K^* \cdot e^{-k_2 t} \quad (\diamond\diamond\diamond)$$

Onde K^* é uma constante de integração e precisamos encontra-la. Como o componente B engloba os componentes orgânicos produzidos a partir da degradação do componente A, no tempo inicial ($T=0$), sua concentração obrigatoriamente é zero, ou seja:

$$C_{B0} = 0 \quad (\diamond\diamond\diamond\diamond)$$

Aplicando $(\diamond\diamond\diamond\diamond)$ em $(\diamond\diamond\diamond)$ quando $t = 0$:

$$\begin{aligned} C_{B0} &= \left(\frac{-k_1}{k_1 - k_2 + k_3} \right) C_{A0} \cdot e^{-(k_1 + k_3) \cdot 0} + K^* \cdot e^{-k_2 \cdot 0} \\ \left(\frac{-k_1}{k_1 - k_2 + k_3} \right) C_{A0} + K^* &= 0 \\ K^* &= \left(\frac{k_1}{k_1 - k_2 + k_3} \right) C_{A0} \quad (\diamond\diamond\diamond\diamond\diamond) \end{aligned}$$

Aplicando $(\diamond\diamond\diamond\diamond\diamond)$ em $(\diamond\diamond\diamond)$ e rearrumando os termos chegamos:

$$\begin{aligned} C_B &= \left(\frac{-k_1}{k_1 - k_2 + k_3} \right) C_{A0} \cdot e^{-(k_1 + k_3) \cdot t} + \left(\frac{k_1}{k_1 - k_2 + k_3} \right) C_{A0} \cdot e^{-k_2 t} \\ C_B &= \left(\frac{k_1}{k_1 - k_2 + k_3} \right) \cdot C_{A0} \cdot \left[e^{-k_2 \cdot t} - e^{-(k_1 + k_3) \cdot t} \right] \end{aligned}$$

APÊNDICE B – EXEMPLO DE CROMATOGRAMA

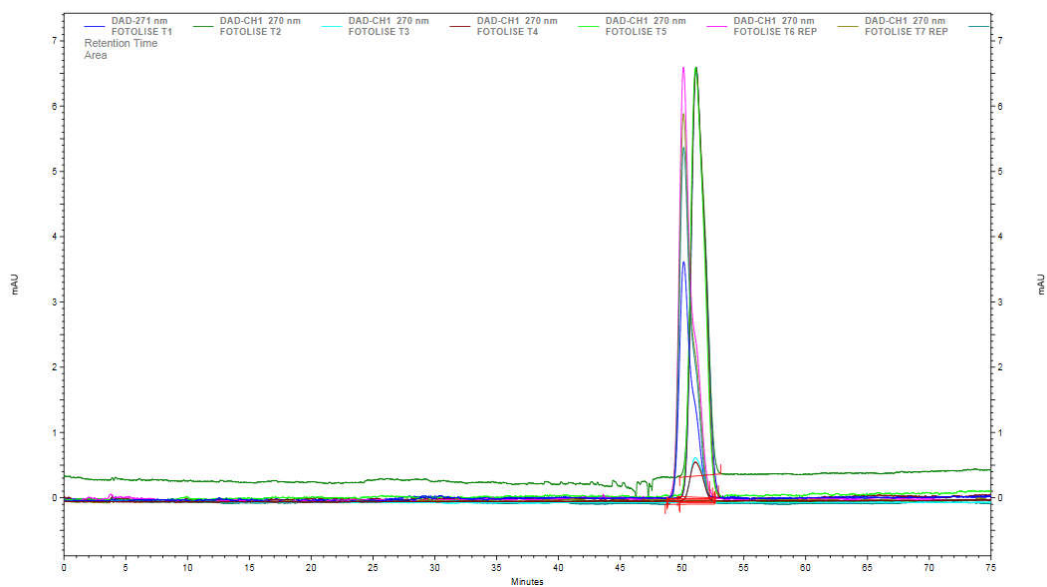


Figura 45 - Exemplo de cromatograma

APÊNDICE C – CURVAS ANALÍTICAS PARA VALIDAÇÃO DOS DADOS OBTIDOS COM A CLAE

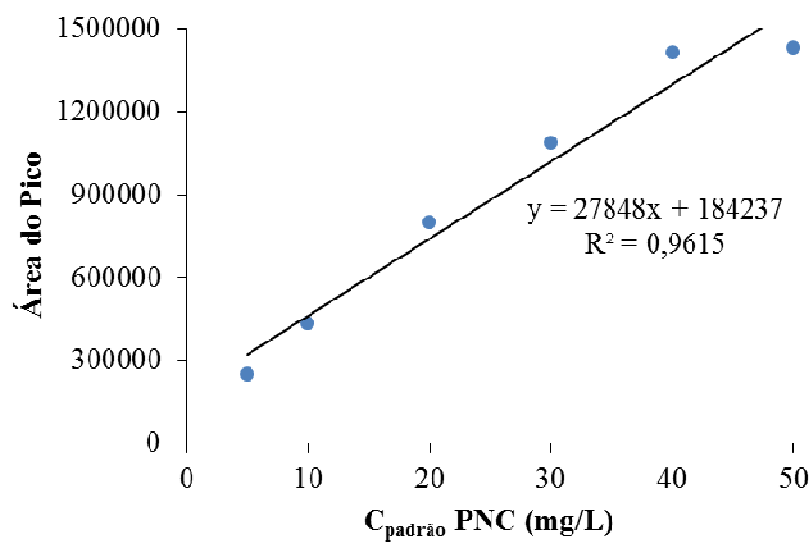


Figura 46 - Curva analítica para validação dos dados obtidos através de CLAE para os padrões com diferentes concentrações de p-nitrocatecol analisadas

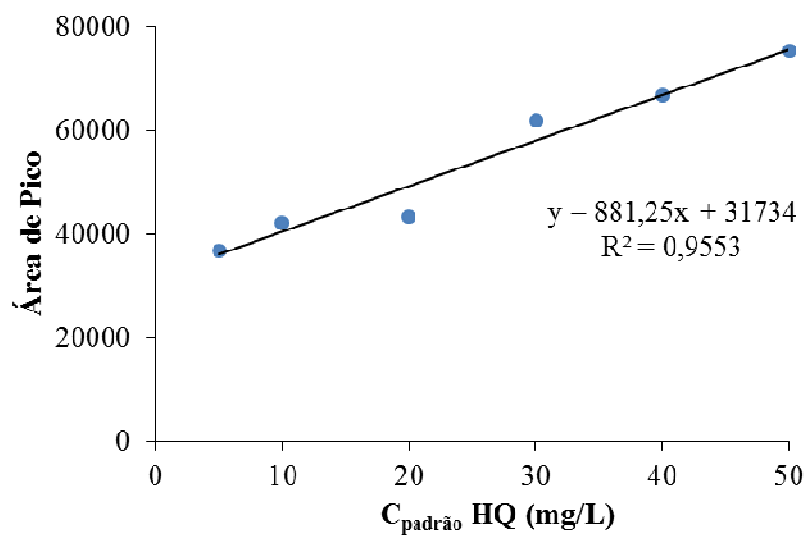


Figura 47 - Curva analítica para validação dos dados obtidos através de CLAE para os padrões com diferentes concentrações de hidroquinona analisadas

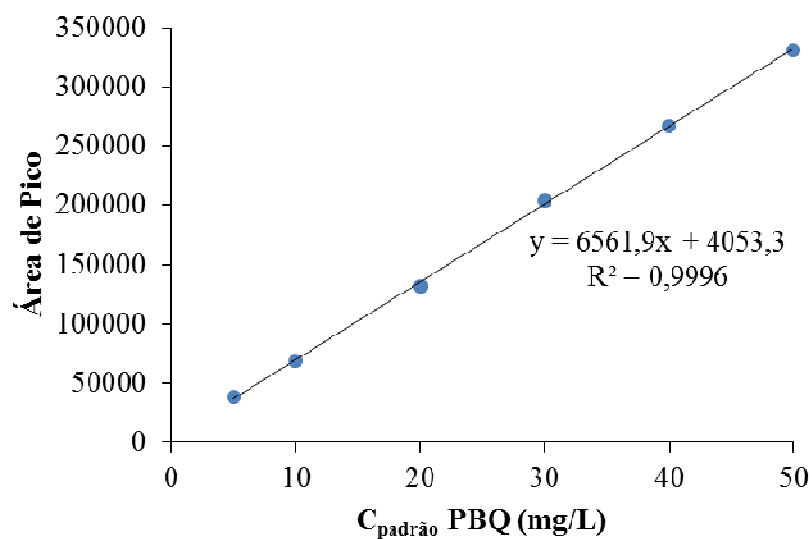


Figura 48 - Curva analítica para validação dos dados obtidos através de CLAE para os padrões com diferentes concentrações de p-benzoquinona analisadas

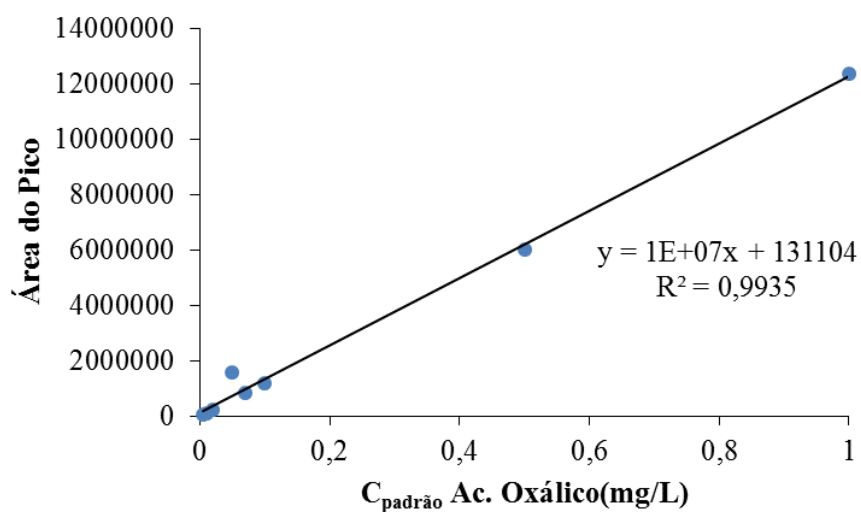


Figura 49 - Curva analítica para validação dos dados obtidos através de CLAE para os padrões com diferentes concentrações de ácido oxálico analisadas

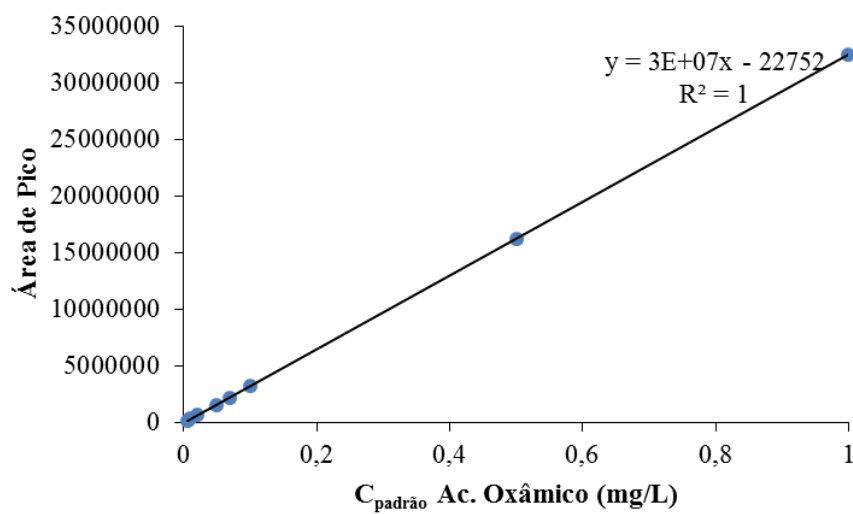


Figura 50 - Curva analítica para validação dos dados obtidos através de CLAE para os padrões com diferentes concentrações de ácido oxâmico analisadas