

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 32

P

P

E

Q



TESE DE DOUTORADO

**ANÁLISE DO FENOL E SEUS DERIVADOS VIA
CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA
EFICIÊNCIA E TRATAMENTO DO POLUENTE
ORGÂNICO EMPREGANDO PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Aluna: Léa Elias Mendes Carneiro Zaidan

Orientadora: Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Mohand Benachour

**PPEQ - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química Cidade
Universitária-Recife-PE, CEP. 50740-
521**

Telefax: 081- 21267289

Recife/2015

LÉA ELIAS MENDES CARNEIRO ZAIDAN

**ANÁLISE DE FENOL E SEUS DERIVADOS VIA CROMATOGRÁFIA
LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA E TRATAMENTO DO POLUENTE
ORGÂNICO EMPREGANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.
Área de Concentração: Engenharia Química
Linha de Pesquisa: Processos Químicos Industriais e Tecnologia de Petróleo, Gás e Biocombustíveis.

Orientadora: Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva
Coorientador: Prof. Dr. Mohand Benachour

Recife/2015

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

Z21a Zaidan, Léa Elias Mendes Carneiro.

Análise de fenol e seus derivados via cromatografia líquida de alta eficiência e tratamento do poluente orgânico empregando processos oxidativos avançados / Léa Elias Mendes Carneiro Zaidan. - Recife: O Autor, 2015.

249 folhas, il.

Orientadora: Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva.

Coorientador: Prof. Dr. Mohand Benachour.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-graduação em Geociências, 2015.

Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Processos oxidativos avançados. 3. Efluentes industriais. 4. Fenol. 5. Petroquímica. 6. Toxicidade. I. Silva, Valdinete Lins da (Orientadora). II. Benachour, Mohand (Coorientador). III. Título.

660.2 CDD (22. ed.)

UFPE/BCTG/2015-66

LÉA ELIAS MENDES CARNEIRO ZAIDAN

**ANÁLISE DE FENOL E SEUS DERIVADOS VIA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE
ALTA EFICIÊNCIA E TRATAMENTO DO POLUENTE ORGÂNICO EMPREGANDO
PROCESSOS OXIDATIVOS AVNÇADOS**

Linha de pesquisa: Engenharia Ambiental

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 12 de Fevereiro de 2015 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Profa. Dr^a. Valdinete Lins da Silva/DEQ-UFPE

Prof^o. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE

Prof^a. Dr^a. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros/DEQ-UFPE

Prof^o. Dr. Luiz Stragevitch/DEQ-UFPE

Prof^a. Dr^a. Samara Alvachian Cardoso Andrade/DEQ-UFPE

AGRADECIMENTOS

Primeiramente devo agradecer a Deus pela dádiva da minha vida e saúde, pela minha família abençoada e por mais uma grande vitória ao longo desses últimos anos na conclusão de mais uma etapa da minha vida.

Aos meus pais Maria da Conceição (in Memoriam) e Aluísio Rodrigues por toda a dedicação e amor no cumprimento de minha formação pessoal

Aos meus irmãos Isabele e Aloísio (Zeca) pelo companheirismo, ajuda e orientação.

Ao meu marido e companheiro Miguel Zaidan, sempre com muita sabedoria, discernimento, bom senso, orientação e dedicação para o cumprimento do nosso objetivo e conclusão de mais essa etapa do nosso planejamento de vida. Ele sempre esteve ao meu lado, me encorajando e orientando com o pragmatismo necessário nas horas difíceis e me aplaudindo nas conquistas dia após dia, ano após ano. Miguel, obrigada por ser meu eterno companheiro, cúmplice de todas as horas e pai dos meus filhos, bom exemplo de profissional íntegro, competente e responsável, fonte de inspiração, superação e ensino diário.

Aos meus filhos Victor e Letícia Zaidan, razão do meu viver.

A Edilma e Gilma pela ajuda imensurável para com meus filhos.

À minha querida orientadora Valdinete Lins da Silva, uma grande expoente do nosso estado para o mundo acadêmico, pelos conhecimentos acumulados ao longo de uma trajetória de vida profissional irretocável e repassados sempre com muito esmero, compreensão e compromisso com o meu desenvolvimento pessoal e profissional. Com Ela aprendi o verdadeiro sentido da palavra dedicação. Dra Valdinete, muito obrigada!

Ao meu co-orientador Mohand Benachour pela presteza regada com muita competência e sabedoria.

À querida professora Celmy Maria Barbosa, pelos ensinamentos fundamentados pelo exemplo, com muita competência, dedicação e solidariedade, algo que sempre lhe foi peculiar. Ao PRH-28 pela concessão da bolsa durante o decorrer do curso.

À coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade e aos professores de Engenharia Química, pelos ensinamentos, em especial aos Professores, Marta Duarte e Olga Marques.

Aos professores e amigos no apoio constante na realização deste trabalho Fernando Dias e Yana Brandão.

Aos professores Conceição Branco e Luís Bravo pelo carinho, atenção e imenso apoio científico.

A todos os amigos do Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) por todas as alegrias, momentos de descontração, boas conversas, ajuda nas dúvidas, companheirismo, e em especial as minhas companheiras de curso, Ana Maria Bastos, Sibéria Caroline, Danielle Pires, Daniella Carla, Renata Sales, Júlia Barbosa, Glayciellen Guimarães, Luciana Pimentel, Joan Manuel, Juan Felipe, Grazielle Nascimento, Natália Campos, Andréa Pacheco, Chesque Cavassano, Rogério Silva, João Victor, Bruna e amigas muito especiais internacionais: Yaylin Pan e Nancy Lopez.

Aos amigos Danúbia, Elias José, Sérgio, Jailson Teodósio pela ajuda constante das realizações das análises para finalização deste trabalho.

As meus amigos Viviane Caetano, Ana Carolina Maia, Josemar Câmara, Albino, Cristiane e Márcia pela amizade e companheirismo.

Ao Sr. Júlio Brayner da Masterboi, Sr. Miguel Moraes, consultor e técnico ambiental e Sr. Dácio Menna, gerente industrial da Saint Gobain, pelo incentivo, ajuda imensurável e suporte técnico na execução do trabalho.

“Trabalhe intensamente com esmero, dedicação e eficiência, pois “Segunda chance é um presente raro o mundo não poupa e o tempo cobra caro, não perdoa juro nem dá prazo a gente.”

(Os Nonatos)

RESUMO

Os efluentes líquidos gerados de unidades industriais, tais como refinarias de petróleo e petroquímicas, ao serem dispostos nos cursos de água, causam sérios problemas ambientais. Nestes efluentes é comum encontrar poluentes orgânicos persistentes (POPs) que mesmo em concentrações baixas apresentam um alto potencial carcinogênico e/ou mutagênico como o fenol que oferece risco para o meio ambiente, em especial, o aquático atingindo a flora e a fauna. O principal objetivo deste trabalho foi identificar e quantificar via cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) o fenol e seus intermediários formados. Foi identificada a presença do fenol em águas residuárias industriais e avaliada a sua degradação utilizando a fotólise (UV), processos oxidativos avançados (POAs): $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ empregando um reator anular de bancada, bem como foi verificada a toxicidade desses compostos, e foi realizado um estudo cinético utilizando o teor de carbono orgânico total (COT). Para a identificação e quantificação dos padrões do fenol e dos seus principais derivados, a metodologia analítica passou por um processo de validação utilizando os parâmetros analíticos: linearidade, precisão, repetibilidade, exatidão, limite de quantificação (LQ) e limite de detecção (LD). As curvas de calibração mostraram-se lineares na faixa estudada e com coeficiência de correlação R^2 acima de 0,99 (para $p < 0,001$), em intervalos de concentração de 2 a 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 50 a 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Quanto à precisão da metodologia, avaliou-se a repetibilidade observando-se que o coeficiente de variância (CV) para todos os compostos foram abaixo de 20%, dentro de um limite considerado. Os LQ e LD foram adequados para todos os compostos abordados. Os ensaios para verificação da exatidão do método forneceram valores acima de 84% para todos os compostos. Obteve-se através do processo por fotólise uma degradação do fenol e mineralização do COT de 28,30% e 6,83%, respectivamente após 120 minutos. No processo foto-Fenton, nas seguintes condições, $[\text{Fe}^{2+}] = 14,15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1663,40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ num pH 3 em 126,18 minutos, obteve-se uma degradação e mineralização de 99,89 e 99,71% respectivamente, sendo que no tratamento do efluente real oriundo de uma indústria de abrasivos foi obtido 65% de conversão de COT com praticamente degradação total do fenol. Através do processo por fotocatalise, $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ aplicando $[\text{BiPO}_4] = 87 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ num pH 4 em 240 minutos foi registrado uma degradação quase total de fenol e 96% de mineralização do COT. No processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ utilizando $[\text{TiO}_2] = 130,50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ num pH 6 em 280,91 minutos resultou em 99,99 e 63,40% de degradação e mineralização do fenol, respectivamente. No processo $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ adotando $[\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4] = 87 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ num pH 6 em 240 minutos, resultou numa degradação e mineralização do fenol em 94,30 e 67,00%, respectivamente. O modelo cinético agrupado (*Kinetic Model Lumped*) foi adotado e permitiu representar de modo satisfatório os resultados experimentais do COT obtidos nos seguintes tratamentos: foto-Fenton ($R^2=0,9892$), $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ($R^2=0,9977$), $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ($R^2=0,9701$) e $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ($R^2=0,9945$). Os testes de toxicidade empregando as espécies florais: *Impatiens balsamina*, *Celosia cristata*; espécie hortaliça: *Lactuca sativa* L. e *American hard* (trigo) se revelam excelentes organismos para avaliação de compostos tóxicos existentes em amostras contaminadas, bem como as técnicas microbiológicas, importantes para quantificação dos níveis de bactérias presentes em águas e efluentes.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados. Fenol. Efluentes industriais. Reator. Petróleo. Petroquímica. Toxicidade.

ABSTRACT

The wastewater generated from industrial plants such as oil refineries and petrochemical plants, has discharged in water courses, cause serious environmental problems. In these effluents is common to find persistent organic pollutants (POPs) that even at low concentrations show a high potential carcinogenic and mutagenic as phenol offering risk to the environment, especially the water reaching the flora and fauna. The principal objective of this study was identify and quantify the presences the phenol and their intermediate's products using High Performance Liquid Chromatography (HPLC). In this work has identified of phenol and were evaluated the degradation of these compounds. This degradation was obtained employing photolysis (UV), Advanced Oxidation Process (AOP): $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (photo-Fenton), $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ using a reactor void bench and was checked toxicity of these compounds and it realized a kinetic study using the Total Organic Carbon (TOC). For the identification and quantification of phenol and its derivatives main standards, the analytical methodology underwent a validation process using the analytical parameters: linearity, accuracy, repeatability, limit of quantification (LOQ) and limit of detection (LOD). Calibration curves were shown to be linear in the range studied and coefficient high correlation R^2 above 0.99 ($p < 0.001$) in the concentration ranges of 2 to 50 mg.L^{-1} and 50 to 200 mg.L^{-1} . As for the accuracy of the method, it evaluated the repeatability observing that the higher the coefficient of variance (CV) for all compounds were below 20% within a limit considered. The LOQ and LOD were suitable for all compounds covered. The testing method for checking the accuracy of the provided values above 84% for all compounds. Obtained through the process by photolysis, phenol degradation and mineralization of TOC 28.30 and 6.83% respectively, after 120 minutes. The photo-Fenton process was realized under the following conditions, $[\text{Fe}^{2+}] = 14.15 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1663.40 \text{ mg.L}^{-1}$ at pH 3 at 126.18 minutes. It obtained a degradation and mineralization 99.89 and 99.71%, respectively. In the treatment of real effluent arising from an abrasive industry was obtained 65% of TOC conversion with almost complete degradation of phenol. Through the process by photo catalysis, $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ applying $[\text{BiPO}_4] = 87 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$ at pH 4 in 240 minutes, was recorded almost complete phenol degradation and 96% of TOC mineralization. On $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ method using $[\text{TiO}_2] = 130.50 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1350 \text{ mg.L}^{-1}$ at pH 6 at 280.91 minutes resulted in 99.99 and 63.40% of phenol degradation and TOC mineralization, respectively. In the process $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ adopting $[\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4] = 87 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1800 \text{ mg.L}^{-1}$ at pH 6 in 240 minutes resulted in phenol degradation and TOC mineralization in 94.30 and 67.00%, respectively. The Kinetic Model Lumped (KML) was adopted and allowed to represent satisfactorily the TOC experimental results in the following treatments: photo-Fenton ($R^2=0.9892$), $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ($R^2=0.9977$), $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ($R^2=0.9701$) and $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ($R^2 = 0.9945$). The toxicity tests using the floral species: *Impatiens Balsamina*, *Celosia cristata*, vegetable species: *Lactuca Sativa* L. and *American Hard* (wheat) prove to be excellent for the assessment of organisms existing toxic compounds in contaminated samples as well as microbiological techniques, important to quantify the levels of bacteria in waters and effluents.

Keywords: Advanced Oxidation Process. Phenol. Industrial effluent. Reactor. Ballast. Oil. Petrochemical. Toxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Porcentagem de alguns derivados de petróleo produzidos no Brasil em 2012. ...	28
Figura 2: Componentes para produção do abrasivo revestido (lixa).	34
Figura 3: Fluxograma do processo de produção das lixas	35
Figura 4: Sistema de Tratamento de efluentes de uma indústria de abrasivos revestidos (Cedido pela indústria de abrasivos).	37
Figura 5: Estrutura molecular do fenol	38
Figura 6: Membros humanos em exposição ao fenol.	39
Figura 7: Tipos de processos oxidativos avançados (POAs)	49
Figura 8: Diagrama esquemático mostrando a interação da radiação ultra-violeta com a atmosfera da Terra.	50
Figura 9: Espécies férricas em dissolução aquosa em diferentes pH a uma concentração de 20 mg·L ⁻¹ a 20°C ✱ [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ ✱ [Fe(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] ⁺ ⊞ [Fe(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺ ⊞ [Fe(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] ⊞ [Fe ₂ (H ₂ O) ₈ (OH) ₂] ⁴⁺	53
Figura 10: Mecanismo de fotoativação de um semicondutor.	55
Figura 11: Estruturas cristalinas das formas alotrópicas do TiO ₂ : a) anatase; b) rutilo e c) brookite.	57
Figura 12: Seletividade na degradação fotocatalítica de alaranjado de metila, rodamin B, e 4-clorofenol na presença do TiO ₂ (P25) e do BiPO ₄ . B) Curvas de degradação fotocatalítica do azul de metileno aplicando BiPO ₄ e P25.	60
Figura 13: A) Mecanismo proposto de degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos em BiPO ₄ . B) Alterações no índice de COT durante a degradação fotocatalítica do azul de metileno na presença de BiPO ₄ e TiO ₂ (P25).	61
Figura 14: Reator fotocatalítico utilizado por Hadjltaief et al. (2014).	63
Figura 15: Reator anular de rotação utilizado por Subramanian e Kanna (2010).	63
Figura 16: Planta piloto CPC e UV-A/C na degradação de compostos fenólicos	64
Figura 17: Reator de sucção	65
Figura 18: Reator de leito fluidizado aplicado por Huang et al. (2009).	66
Figura 19: Reatores com catalisador (nanopartículas de TiO ₂) A) suportadas em placas de vidro e B) suportadas em fibra de aço.	66
Figura 20: A) Reator estudado por Silva (2008) na degradação de fenol com sistema UV/TiO ₂ -673, B) Croqui esquemático do aparato experimental do reator.	67
Figura 21: Reator experimental constituído de 3 lâmpadas UV e aparatos auxiliares.	67
Figura 22: Diagrama esquemático do fotoreator aplicado por Lin et al (2009).	68
Figura 23: Mecanismo reacional da oxidação do fenol.	69
Figura 24: Mecanismo da degradação do fenol aplicando POA foto-Fenton.	70
Figura 25: Mecanismo de degradação do fenol aplicando TiO ₂ em suspensão proposto por Guo et al.(2006).	71
Figura 26: Mecanismo de degradação do fenol aplicando TiO ₂ (P25) em suspensão proposto por Peiró et al. (2001).	72
Figura 27: Mecanismo de degradação do fenol aplicando TiO ₂ (P25) em suspensão proposto por Grabowska et al. (2012).	72
Figura 28: Possível mecanismo para a degradação fotocatalítica de fenol sobre BiPO ₄	73

Figura 29: Funcionamento de um sistema Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE).	74
Figura 30: Representação codificada dos ensaios experimentais no Planejamento Composto Central Rotacional.	82
Figura 31: Pontos de estacionaridade de uma função.	85
Figura 32: Reações para conversão do COT.	86
Figura 33: Organismos utilizados no teste de toxicidade	88
Figura 34: Estudos científicos abrangendo toxicidade durante a aplicação de POAs com e sem produtos intermediários incluídos.	90
Figura 35: A) Esquema do reator anular para a degradação de fenol. 1) entrada do efluente fenólico, 2) entrada de fluido refrigerante, 3) bulbo de quartzo encamisado, 4) camisa para resfriamento do reator, 5) lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio, 6) saída do fluido refrigerante, 7) saída do efluente fenólico. B) Lâmpada no processo de corte.	94
Figura 36: A) Esquema da montagem e funcionamento do reator; B) Sistema operacional contendo reator dentro da caixa metálica, tanque de reciclo, bomba peristáltica e equipamento de medição de temperatura e pH.	95
Figura 37: Parâmetros utilizados no balanço de massa	100
Figura 38: Modelo reacional para conversão do COT.	101
Figura 39: Resumo da técnica de bioensaio com sementes de balsamina, crista de galo, alface e trigo (Adaptado de SOBRERO e RONCO, 2004).	103
Figura 40: Diluição pela técnica de pour plate.	105
Figura 41: Fluxograma ilustrando as etapas de trabalho executadas	107
Figura 42: Cromatogramas obtidos para os padrões dos compostos aromáticos hidroquinona, resorcinol, catecol e fenol observados no comprimento de onda de 270 nm, p-benzoquinona e todos os ácidos orgânicos no comprimento de onda de 254nm.	109
Figura 43: Micrografias de varreduras do BiPO ₄ com EDS sintetizado com ampliação de 7000 vezes.	120
Figura 44: Micrografias de varreduras com EDS do BiPO ₄ sintetizado com ampliação de 8000 vezes.	120
Figura 45: Micrografias de varreduras com EDS do BiPO ₄ comercial com ampliação de 7000 vezes.	121
Figura 46: Micrografias de varreduras com EDS do BiPO ₄ sintetizado com ampliação de 8000 vezes	121
Figura 47: Micrografias de varreduras com EDS do TiO ₂ comercial com ampliação de 7000 vezes.	122
Figura 48: Micrografias de varreduras com EDS do TiO ₂ comercial com ampliação de 8000 vezes.	122
Figura 49: Micrografias de varreduras com EDS do TiO ₂ /BiPO ₄ sintetizado com ampliação de 7000 e 8000 vezes.	123
Figura 50: Micrografias de varreduras com EDS do TiO ₂ /BiPO ₄ sintetizado com ampliação de 8000 vezes.	123
Figura 51: Espectro infravermelho do BiPO ₄ comercial.	124
Figura 52: Espectro infravermelho do BiPO ₄ sintetizado pelo processo hidrotermal.	125
Figura 53: Espectro infravermelho do BiPO ₄ sintetizado e comercial.	125
Figura 54: Espectros infravermelho do TiO ₂ (P25).	126

Figura 55: Espectros infravermelho do $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4$	127
Figura 56: Difractogramas de raios X do BiPO_4 sintetizado.	127
Figura 57: Difractogramas de raios X do BiPO_4 comercial.	128
Figura 58: Difractogramas de raios X do TiO_2 comercial.....	128
Figura 59: Difractogramas de raios X do $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4$	129
Figura 60: A) Diagrama de Pareto para conversão do COT usando o processo foto-Fenton em planejamento 2^3 modelo linear, B) Valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para a conversão do COT submetido ao processo foto-Fenton.	135
Figura 61: A) Diagrama de Pareto para o foto Fenton em planejamento 2^3 DCCR da conversão do COT, B) Valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para a conversão do COT.	138
Figura 62: A) Superfície de resposta do modelo quadrático; B) Curva de contorno para a variação da conversão do COT, onde: X_1 (concentração de íons ferrosos) e X_2 (concentração de peróxido de hidrogênio), do processo foto-Fenton.	140
Figura 63: A) Superfície de resposta do modelo quadrático; B) Curva de contorno para a variação da conversão do COT, onde: X_1 (concentração de íons ferrosos) e X_2 (tempo em minutos) do processo foto-Fenton.....	141
Figura 64: A) Diagrama de Pareto para o foto Fenton em planejamento 2^3 DCCR da degradação do fenol; B) Valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para a degradação de fenol.....	142
Figura 65: A) Superfície de resposta do modelo quadrático; B) Curva de contorno para a variação da degradação de fenol, onde: X_1 (concentração de íons ferrosos) e X_2 (concentração de peróxido de hidrogênio).	143
Figura 66: Intermediários do fenol observados aplicando tratamento foto-Fenton.....	145
Figura 67: Cromatogramas dos compostos observados antes do tratamento (A), durante (60 minutos) (B e C) para comprimento de onda de 270 e 254 nm, respectivamente e após (120 minutos) (D e E) comprimento de onda de 270 e 254 nm, respectivamente submetidos ao tratamento foto-Fenton.....	146
Figura 68: A) Ajuste do modelo cinético da conversão do COT pelo Processo $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ na sua condição ótima de operação: $[\text{Fe}^{2+}]=15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=1800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}= 3$, $T = 25^\circ\text{C}$. B) Comparação entre os valores calculados e observados da razão COT/COT_0 da cinética.	147
Figura 69: Gráfico de distribuição de resíduos do modelo cinético (processo foto-Fenton).	148
Figura 70: A) Diagrama de pareto para o processo $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em planejamento 2^3 DCCR da conversão do COT. B) Valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para a conversão do COT.	150
Figura 71: A) Superfícies de respostas com curvas de contornos do modelo quadrático para o processo $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	152
Figura 72: A) Superfícies de respostas do modelo quadrático com as curvas de contornos para a variação da degradação de fenol via processo $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	153
Figura 73: Intermediários do fenol observados aplicando tratamento $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	157
Figura 74: Cromatogramas dos compostos observados antes do tratamento (A), durante (2 horas) (B e C) para comprimento de onda de 270 e 254 nm, respectivamente e após	

tratamento (4 horas) (D e E) para comprimento de onda de 270 e 254 nm, respectivamente submetido ao processo $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	158
Figura 75: A) Ajuste do modelo cinético agrupado aos dados experimentais da conversão do COT pelo processo $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ na sua condição ótima de operação: $[\text{BiPO}_4]= 87 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=1800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}= 4$, $T = 25^\circ\text{C}$; B) Comparação entre os valores calculados e observados no tratamento proposto.....	159
Figura 76: Gráfico de distribuição de resíduos do modelo cinético ($\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).	160
Figura 77: A) Diagrama de pareto para o processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em planejamento 2^3 DCCR da conversão do COT. B) Valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para a conversão do COT.	161
Figura 78: A) Superfícies de respostas e curvas de contornos do modelo quadrático para o processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	163
Figura 79: Superfície de resposta do modelo quadrático e curva de contorno para a variação da degradação de fenol no processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	164
Figura 80: Intermediários do fenol observados aplicando tratamento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	165
Figura 81: Cromatogramas dos compostos observados antes do tratamento (A), durante (2 horas) (B e C) para comprimento de onda de 270 e 254 nm, respectivamente e após tratamento (4 horas) (D e E) para comprimento de onda de 270 e 254 nm, respectivamente submetido ao processo de tratamento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	166
Figura 82: A) Ajuste do modelo cinético agrupado aos dados experimentais da conversão do COT pelo Processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ na sua condição de operação: $[\text{TiO}_2]= 130,50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]= 1350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}= 6$, $T = 25^\circ\text{C}$; B) Comparação entre os valores calculados e observados no processo proposto.	167
Figura 83: Gráfico de distribuição de resíduos do modelo cinético ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).	168
Figura 84: A) Diagrama de pareto para o processo $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em planejamento 2^2 DCCR da conversão do COT. B) Valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para a conversão do COT.	170
Figura 85: A) Superfície de resposta do modelo quadrático; B) Curva de contorno para a variação da conversão do COT no processo $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	171
Figura 86: A) Superfície de resposta do modelo quadrático; B) Curva de contorno para a variação da degradação do fenol no processo $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	171
Figura 87: Intermediários do fenol observados aplicando tratamento $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	172
Figura 88: Cromatogramas dos compostos observados antes do tratamento (A), durante (2 horas) (B e C) para comprimento de onda de 270 e 254 nm, respectivamente e após tratamento (4 horas) (D e E) para comprimento de onda de 270 e 254 nm, respectivamente submetido ao processo de tratamento $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	173
Figura 89: A) Ajuste do modelo cinético agrupado aos dados experimentais da conversão do COT pelo Processo $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ na sua condição de operação: $[\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4]= 87 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=1800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}= 6$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t(\text{min})=4$ horas; B) Comparação entre os valores teóricos e experimentais.....	174
Figura 90: Gráfico de distribuição de resíduos do modelo cinético aplicado ao processo $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	175
Figura 91: Sementes de balsamina, crista de galo, alface e trigo, respectivamente, submetidos ao efluente antes e após tratamento $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	178

Figura 92: Índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG) das sementes em função da concentração de efluente (%) e antes serem submetidos ao tratamento $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.	179
Figura 93: Sementes de balsamina, crista de galo, alface e trigo, respectivamente, submetidos ao efluente antes e após tratamento foto-Fenton.	178
Figura 94: Índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG) das sementes em função da concentração de efluente (%) e antes serem submetidos ao tratamento $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.	182
Figura 95: Sementes de balsamina, crista de galo, alface e trigo, respectivamente, submetidos ao efluente antes e após tratamento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.	178
Figura 96: Índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG) das sementes em função da concentração de efluente (%) e antes serem submetidos ao tratamento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.	185
Figura 97: Sementes de balsamina, crista de galo, alface e trigo, respectivamente, submetidos ao efluente antes e após tratamento ($\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).	187
Figura 98: Índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG) das sementes em função da concentração de efluente (%) e antes serem submetidos ao tratamento $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.	188
Figura 99: Análise microbiológica do efluente A) antes e B) pós tratamento com foto-Fenton. Análise microbiológica do efluente A) antes e B) pós tratamento com foto-Fenton.	189
Figura 100: Análise microbiológica de todas as diluições pós tratamento do efluente com o processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.	190
Figura 101: Análise microbiológica de todas as diluições pós tratamento do efluente com o processo $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.	190
Figura 102: Análise microbiológica de todas as diluições pós tratamento do efluente com o processo $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.	190
Figura 103: Cromatograma dos compostos fenólicos e desconhecidos observados no efluente real de uma indústria de abrasivos.	192
Figura 104: C_{COT} ($\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$) e C_{Fenol} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) para efluente real utilizando processo foto-Fenton.	193
Figura 105: Efluente bruto da indústria de abrasivos A) decantador primário B) flotador.	193

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Consumo mensal específico de água de algumas indústrias.	26
Tabela 2: Principais matérias primas utilizadas na produção dos abrasivos revestidos	35
Tabela 3: Propriedades do fenol (adaptada de EPA, 2011).	39
Tabela 4: Os principais poluentes fenólicos mais detectados nos efluentes.	40
Tabela 5: Presença de fenóis em efluentes de refinaria de petróleo e outras indústrias. ...	41
Tabela 6: Compostos Intermediários resultantes da degradação do fenol por POAs detectados por CLAE e CG-EM e correspondente impacto ambiental.	43
Tabela 7: Teores máximos de fenóis totais aceitáveis conforme o tipo de água.	45
Tabela 8: Esquema da sequência do tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo.	46
Tabela 9: Alguns compostos de semicondutores	56
Tabela 10: Resumo de alguns trabalhos publicados nos quais o sistema TiO_2/UV tem sido utilizado.....	58
Tabela 11: Resumo de alguns trabalhos utilizando BiPO_4 dopado com outros compostos.	62
Tabela 12: Principais técnicas utilizadas para planejamento experimental.	81
Tabela 13: Valores definidos de α para determinados níveis k.	82
Tabela 14: Valores codificados de um DCCR com um fatorial “ 2^3 ”.....	83
Tabela 15: Especificação dos produtos (fenol, hidroquinona, catecol, resorcinol e p-benzoquinona) e ácidos respectivamente.	92
Tabela 16: Condições experimentais utilizadas na análise por CLAE neste trabalho.....	108
Tabela 17: Média das áreas dos picos, desvio padrão para os compostos fenólicos na faixa de 2 a 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	111
Tabela 18: Média das áreas dos picos, desvio padrão para os compostos fenólicos na faixa de 50 a 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	111
Tabela 19: Média das áreas dos picos, desvio padrão para os ácidos alifáticos na faixa de 2 a 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	112
Tabela 20: Média das áreas dos picos, desvio padrão para os ácidos alifáticos na faixa de 50 a 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	112
Tabela 21: Teste de Grubb’s para os compostos fenólicos na faixa de 2 a 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	113
Tabela 22: Teste de Grubb’s para os compostos fenólicos na faixa de 50 a 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	113
Tabela 23: Teste de Grubb’s para os ácidos alifáticos na faixa de 2 a 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	114
Tabela 24: Teste de Grubb’s para os ácidos alifáticos na faixa de 50 a 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	114
Tabela 25: Faixa de trabalho para cada composto, equação da reta e coeficiente de correlação (R^2) obtidos.	115
Tabela 26: Valores de CV obtidos para a faixa linear de 2 a 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para : hidroquinona, resorcinol, catecol, p-benzoquinona e fenol.	116
Tabela 27: Valores de CV obtidos para a faixa linear de 50 a 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para hidroquinona, resorcinol, catecol, p-benzoquinona e fenol.	116
Tabela 28: Valores de CV obtidos para a faixa linear de 2 a 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para os ácidos oxálico, acético, malônico, succínico, maléico e fumárico.....	117

Tabela 29: Valores de CV obtidos para a faixa linear de 50 a 200 mg·L ⁻¹ para os ácidos oxálico, acético, malônico, succínico, maléico e fumárico.....	117
Tabela 30: Limites de quantificação da curva analítica referentes aos compostos fenol, hidroquinona, catecol, resorcinol e p-benzoquinona nas concentrações (2 a 50 mg·L ⁻¹) e (50 a 200 mg·L ⁻¹).....	117
Tabela 31: Limites de detecção da curva analítica referentes aos compostos fenol, hidroquinona, catecol, resorcinol e p-benzoquinona nas concentrações (2 a 50 mg·L ⁻¹) e (50 a 200 mg·L ⁻¹).....	118
Tabela 32: Limites de quantificação da curva analítica referentes dos ácidos oxálico, acético, malônico, succínico, maléico e fumárico nas concentrações (2 a 50 mg·L ⁻¹) e (50 a 200 mg·L ⁻¹).....	118
Tabela 33: Limites de detecção da curva analítica referentes aos compostos fenol, hidroquinona, catecol, resorcinol e p-benzoquinona nas concentrações (2 a 50 mg·L ⁻¹) e (50 a 200 mg·L ⁻¹).....	118
Tabela 34: Resultados das recuperações médias, respectivamente em termo de concentração do fenol, hidroquinona, catecol, resorcinol e p-benzoquinona na faixa de trabalho compreendida entre 2 a 50 mg·L ⁻¹ e 50 a 200 mg·L ⁻¹	118
Tabela 35: Resultados das recuperações médias respectivamente em termo das concentrações dos ácidos oxálico, acético, malônico, succínico, maléico e fumárico na faixa de trabalho compreendida entre 2 a 50mg·L ⁻¹ e 50 a 200 mg·L ⁻¹	119
Tabela 36: Parâmetros texturais dos catalisadores	129
Tabela 37: Resultados da degradação do fenol e mineralização do COT por fotólise oxidativa durante 2 horas, utilizando lâmpadas com potências diferentes.	130
Tabela 38: Condições experimentais e resultados do planejamento experimental completo para a degradação (%) de fenol e conversão do COT utilizando processo H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ /UV.	133
Tabela 39: Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores de conversão do COT pelo processo (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV), ao nível de confiança de 95% (p<0,05).	133
Tabela 40: Planejamento experimental (DCCR) com as variáveis H ₂ O ₂ , Fe ²⁺ e tempo para o reator anular de bancada	137
Tabela 41: Análise de variância para planejamento DCCR, no reator anular de bancada, aplicando processo foto-Fenton.	139
Tabela 42: Degradação de fenol por POA (Processos homogêneos)	143
Tabela 43: Valores do COT/COT ₀ observados e calculados para o processo foto-Fenton	147
Tabela 44: Planejamento experimental (DCCR) com as variáveis H ₂ O ₂ , BiPO ₄ e tempo para o reator anular de bancada.	149
Tabela 45: Análise de variância para planejamento DCCR no reator anular de bancada aplicando processo BiPO ₄ /H ₂ O ₂ /UV.....	151
Tabela 46: Valores do COT/COT ₀ observados e calculados	159
Tabela 47: Planejamento experimental (DCCR) com as variáveis TiO ₂ , H ₂ O ₂ e tempo para o reator anular de bancada	160
Tabela 48: Análise de variância para planejamento DCCR no reator anular de bancada aplicando processo TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV.	162

Tabela 49: Valores do COT/COT ₀ observados e calculados no processo (TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV).	167
Tabela 50: Planejamento experimental (DCCR) com as variáveis TiO ₂ /BiPO ₄ e H ₂ O ₂ para o reator anular de bancada.	169
Tabela 51: Análise de variância para planejamento DCCR no reator anular de bancada aplicando processo TiO ₂ /BiPO ₄ /H ₂ O ₂ /UV.....	169
Tabela 52: Valores do COT/COT ₀ observados e calculados (TiO ₂ /BiPO ₄ /H ₂ O ₂ /UV).	174
Tabela 53: Percentagens de degradação do fenol nos processos: fotólise, foto-Fenton, BiPO ₄ /H ₂ O ₂ /UV, TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV e TiO ₂ /BiPO ₄ /H ₂ O ₂ /UV.	175
Tabela 54: Comprimento médio das raízes das sementes.....	176
Tabela 55: Comprimento médio das raízes, Índice de Crescimento Relativo (ICR) e Índice de Germinação (IG) das sementes em função da concentração de efluente variando de 1 a 100(%) e antes de ser submetido ao processo de tratamento BiPO ₄ /H ₂ O ₂ /UV.....	178
Tabela 56: Comprimento médio das raízes, Índice de Crescimento Relativo (ICR) e Índice de Germinação (IG) das sementes em função da concentração de efluente variando de 1 a 100(%) e antes de ser submetido ao processo de tratamento Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV.....	181
Tabela 57: Comprimento médio das raízes, Índice de Crescimento Relativo (ICR) e Índice de Germinação (IG) das sementes em função da concentração de efluente variando de 1 a 100(%) e antes de ser submetido ao processo de tratamento TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV.	184
Tabela 58: Comprimento médio das raízes, Índice de Crescimento Relativo (ICR) e Índice de Germinação (IG) das sementes em função da concentração de efluente variando de 1 a 100(%) e antes de ser submetido ao processo de tratamento TiO ₂ /BiPO ₄ /H ₂ O ₂ /UV.....	187
Tabela 59: Contagem de bactérias nos tratamentos estudados (UFC/mL)	189
Tabela 60: Média dos resultados das análises dos parâmetros de qualidade referente à ETE da indústria de abrasivos.	191

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CLAE –Cromatografica Líquida de Alta Eficiência
CG-EM – Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas
CE – Concentração Efetiva Média
CI –Carbono Inorgânico
CL – Concentração Letal Média
CO – Carbono Orgânico
CONAMA –Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT – Carbono Orgânico Total
CPC – Compound Parabolic Concentrator
CT – Carbono Total
CV – Coeficiente de Variância
DCCR – Delineamento Composto Central Rotacional
DPR – Desvio Padrão Relativo
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO – Demanda Química de Oxigênio
LD – Limite de Detecção
LQ – Limite de Quantificação
MQR – Média Quadrática Residual
pH – Potencial Hidrogeniônico
POAs – Processos Oxidativos Avançados
POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes
ppm – partes por milhão
SQR – Soma Quadrática Residual
SQT – Soma Quadrática Total
UFC – Unidade Formadoras de Colônias
UV – Ultravioleta
USEPA – United States Environmental Protection Association
Vis – Visível
SMWW - *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1	POLUIÇÃO DA ÁGUA	25
2.2	ORIGEM DO FENOL NOS EFLUENTES INDUSTRIAIS	26
2.2.1	Indústria de petróleo	26
2.2.1.1	<i>Presença de contaminantes nos efluentes no processo de refino de petróleo</i>	29
2.2.2	Coquearias	33
2.2.3	Indústria de papel e celulose	33
2.2.4	Destilarias	33
2.2.5	Indústria de abrasivos	34
2.3	FENOL E SEUS DERIVADOS	38
2.4	PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS	44
2.5	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)	47
2.5.1	Fotocatálise homogênea	49
2.5.1.1	<i>Radiação UV (Fotólise)</i>	49
2.5.1.2	<i>Sistema combinado de H₂O₂/UV</i>	51
2.5.1.3	<i>Sistema Fenton e foto-Fenton</i>	51
2.5.1.4	<i>Fatores condicionantes da reação</i>	53
2.5.2	Fotocatálise heterogênea	55
2.5.2.1	<i>Uso do TiO₂</i>	55
2.5.2.2	<i>Uso do BiPO₄</i>	59
2.6	CONFIGURAÇÕES DOS REATORES	62
2.7	MECANISMOS DE OXIDAÇÃO DO FENOL	68
2.8	MÉTODOS ANALÍTICOS	73
2.8.1	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	73
2.8.2	Validação de métodos analíticos	75
2.8.2.1	<i>Linearidade</i>	75
2.8.2.2	<i>Precisão</i>	76
2.8.2.3	<i>Repetitividade</i>	77
2.8.2.4	<i>Exatidão</i>	77
2.8.2.5	<i>Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)</i>	78
2.8.2.6	<i>Teste de Grubb's</i>	79
2.8.3	Carbono orgânico total (COT)	79
2.9	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	80
2.9.1	<i>Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)</i>	82
2.10	MODELAGEM CINÉTICA	85
2.11	TOXICIDADE	87
3	MATERIAIS E MÉTODOS	92
3.1	PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PADRÃO	92

3.1.1 Validação da metodologia	93
3.1.1.1 <i>Linearidade</i>	93
3.1.1.2 <i>Precisão</i>	93
3.1.1.3 <i>Exatidão</i>	93
3.1.1.4 <i>Recuperação</i>	94
3.1.1.5 <i>Limite de detecção e Limite de quantificação</i>	94
3.2 REATOR FOTOQUÍMICO ANULAR DE BANCADA	94
3.3 TRATAMENTO VIA POA (FOTÓLISE / FOTO-FENTON / $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ E $\text{BiPO}_4/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	96
3.3.1 Preparação e caracterização do fotocatalisador BiPO_4	97
3.3.2 Impregnação via úmida do $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4$	97
3.3.2.1 <i>Caracterização dos catalisadores</i>	98
3.4 DETERMINAÇÃO DE FENOL E SEUS DERIVADOS UTILIZANDO CLAE	98
3.4.1 Determinação de fenol e seus derivados utilizando CLAE	98
3.4.2 Análise do COT	99
3.5 MODELAGEM CINÉTICA	99
3.6 TOXICIDADE	102
3.6.1 Análise da toxicidade de sementes	102
3.6.2 Análise da toxicidade microbiológica	105
3.7 LOCAL DE COLETA DO EFLUENTE REAL E CARACTERIZAÇÃO	106
3.7.1 Caracterização do efluente: análise físico-química	106
3.8 FLUXOGRAMA COM AS PRINCIPAIS ETAPAS EXPERIMENTAIS	107
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	108
4.1 VALIDAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS: ANÁLISE POR CLAE	108
4.1.1 Análise da linearidade	115
4.1.2 Análise de precisão	116
4.1.3 Limite de Quantificação e Limite de Detecção	117
4.1.4 Análise de exatidão	118
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES PREPARADOS	119
4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS	119
4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	123
4.2.3 Difração de Raios-X (DRX)	127
4.2.4 Área Superficial	129
4.3 TRATAMENTOS VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	130
4.3.1 Fotólise (UV)	130
4.3.2 Planejamento foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	131
4.3.2.1 <i>Formação dos intermediários observados no tratamento foto-Fenton</i>	144
4.3.2.2 <i>Modelo cinético aplicado ao processo foto-Fenton</i>	146
4.3.3 Planejamento experimental para o processo ($\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	149
4.3.3.1 <i>Efeito das concentrações do catalisador BiPO_4 e do H_2O_2</i>	154
4.3.3.2 <i>Efeito do pH</i>	154
4.3.3.3 <i>Formação dos intermediários durante o processo $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$</i>	156
4.3.3.4 <i>Modelo cinético aplicado ao tratamento $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$</i>	158

4.3.4	Planejamento experimental para o processo (TiO₂/H₂O₂/UV)	160
4.3.4.1	<i>Efeito do catalisador TiO₂ e do H₂O₂</i>	164
4.3.4.2	<i>Formação dos intermediários durante o processo TiO₂/H₂O₂/UV</i>	165
4.3.4.3	<i>Modelo cinético aplicado ao processo TiO₂/H₂O₂/UV</i>	166
4.3.5	Planejamento experimental do processo (TiO₂/BiPO₄/H₂O₂/UV)	168
4.3.5.1	<i>Formação dos intermediários durante o processo TiO₂/BiPO₄/H₂O₂/UV</i>	172
4.3.5.2	<i>Modelo cinético aplicado ao processo TiO₂/BiPO₄/H₂O₂/UV</i>	173
4.4	COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE TRATAMENTO	175
4.5	ENSAIOS DE TOXICIDADE COM SEMENTES	176
4.6	ENSAIOS DE TOXICIDADE COM MICRO-ORGANISMOS	188
4.7	APLICAÇÃO DA TÉCNICA FOTO-FENTON EM EFLUENTES LÍQUIDOS EM UMA INDÚSTRIA DE DERIVADOS DE PETRÓLEO: ABRASIVOS REVESTIDOS	191
4.7.1	Caracterização do efluente líquido bruto da indústria de abrasivos	191
4.7.2	Aplicação e avaliação da técnica foto-Fenton no efluente líquido bruto na indústria de abrasivos	192
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	195
5.1	CONCLUSÕES	195
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	198
	REFERÊNCIAS	199
	APÊNDICE A	232
	APÊNDICE B	240
	APÊNDICE C	244
	APÊNDICE D	247
	ANEXO	249

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

A importância da indústria petrolífera para a sociedade, tal como está atualmente organizada, é ampla e essencial. Além de sua relevância como fornecedor de energia, os seus derivados são a matéria-prima para a manufatura de inúmeros bens de consumo, pois está diretamente ligada a outras indústrias como a de produção de plásticos, combustíveis, borrachas e óleos lubrificantes, e, deste modo, têm um papel cada dia mais presente e relevante na vida das pessoas (MARIANO, 2001; BRITTO *et al.*, 2008; ASGHARI e RAKHSHANIKIAB, 2013).

O petróleo possui uma complexidade química bastante elevada com uma variada gama de componentes, sendo formado principalmente de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos que podem ir desde compostos orgânicos mais simples até moléculas de cadeias grandes, como os asfaltenos (MOTA, 2010). Apesar de várias pesquisas realizadas para substituir os combustíveis fósseis, o petróleo continua a ser ainda hoje uma importante matéria-prima.

Em 2011, o número de barris de petróleo equivalentes (boe) produzidos por dia, pela indústria petrolífera cresceu cerca de 1,6%, significando um total de 2.376.359 “boe”. Tal crescimento reflete-se diretamente no volume de água contaminada visto que, em alguns poços, a razão água/óleo (RAO) é de até 900% do óleo extraído, ou seja, a cada 1 barril de óleo são produzidos 9 barris de água contaminada. Além disto, há ainda a acrescentar a contaminação proveniente dos efluentes resultantes das etapas de processamento e refino do petróleo (PETROBRAS, 2012).

Nas próximas duas décadas é esperado um aumento na demanda mundial de petróleo de cerca de 107 milhões de barris por dia (mbpd) o que representa, até 2030, cerca de 32% da oferta mundial de energia. Perante tais perspectivas, a descarga de efluentes da indústria de petróleo nos principais cursos de água continuará a ser um problema ambiental (COELHO, 2006; ABDELWAHAB *et al.*, 2009; DOGETT e RASCOE, 2009).

Nos efluentes da indústria do petróleo o óleo pode ser encontrado na forma livre, disperso, emulsificado e dissolvido. A fração aromática, além de possuir compostos mais recalcitrantes e de serem mais solúveis em água, possui uma maior toxicidade do que a fração alifática, tornando imprescindível a sua degradação. Entre

os compostos tóxicos destacam-se o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os isômeros de xileno, habitualmente chamados de BTEX, e os fenóis (RAMALHO, 1992; STEPNOWSKI *et al.*, 2002; HASAN *et al.*, 2012; CHU *et al.*, 2012).

Estes poluentes incluem uma série de contaminantes em concentrações variadas que são geralmente nocivos para o meio ambiente e para os seres vivos, reduzindo a produtividade das algas (um elo muito importante na cadeia alimentar) (PARDESHI; PATIL, 2008; EL-NAAS *et al.*, 2009).

Dentre estes poluentes, os compostos fenólicos representam uma ameaça ao meio ambiente devido à sua toxicidade e estabilidade de bioacumulação (KAVITHA e PALANIVELU, 2004; MICHALOWICZ *et al.*, 2008; OSIBANJO *et al.*, 2011; ZHONG *et al.*, 2012). Uma vez que são cancerígenos para os seres vivos, causam danos aos ecossistemas. Os mesmos são considerados como poluentes prioritários pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) (LATHASREE *et al.*, 2004; PARDESHI e PATIL, 2008; YANG *et al.*, 2008; ABDELWAHAB *et al.*, 2009; MOREIRA DEL RIO, 2011; WANG *et al.*, 2012).

Apesar da importância do petróleo na economia mundial, a questão ambiental que permeia a sua produção deve ser sempre bem avaliada uma vez que a composição de seus resíduos e do próprio petróleo podem constituir riscos evidentes para o ecossistema (MARIANO, 2005 *apud* MOTA, 2010). Por isso, um dos grandes focos da indústria do petróleo e áreas afins relacionam-se com a questão ambiental.

As técnicas convencionais aplicadas para tratamento destes efluentes são físico-químicas e mecânicas, geralmente, associadas ao tratamento biológico. Os tratamentos convencionais incluem separação gravitacional, centrifugação, aplicação de coagulantes, flotação, filtração, adsorção com carvão ativado entre outros (YAVUZ e KOPARAL, 2006; SANTO *et al.*, 2012).

Essas técnicas convencionais conseguem remover do efluente o óleo livre e emulsionado, os sólidos em suspensão, além de reduzirem a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) quando associado ao tratamento biológico. Porém quando o efluente contém componentes recalcitrantes e com alta toxicidade, é necessária a aplicação de técnicas mais avançadas que possibilitem a degradação destes compostos (SAIEN e NEJATI, 2007; TONG *et al.*, 2013).

A degradação eficaz da poluição da água é um problema essencial no processo de tratamento da mesma. Dentre os mecanismos de remoção de poluição podem-se destacar os processos oxidativos avançados (POAs), os quais apresentam como

principal vantagem a capacidade de degradar os compostos orgânicos, levando à redução ou mesmo à total mineralização da carga orgânica tóxica presentes em efluentes aquosos, diminuindo assim a emissão de poluentes no meio ambiente ou mesmo permitindo a recuperação da água para ser reutilizada (HUANG *et al.*, 2010; KARCI *et al.*, 2012; OLMEZ-HANCI e ARSLAN-ALATON, 2013).

Os POAs são caracterizados através da geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), e podem potencialmente destruir uma vasta gama de moléculas orgânicas, produzindo compostos não nocivos como CO_2 e H_2O . Dentre alguns tipos de POA, a degradação fotocatalítica homogênea e heterogênea são considerados como tratamentos eficazes. Entre estes, podem-se citar os processos homogêneos, que são os que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton) e os heterogêneos, processos que envolvem reações redox induzidas pela radiação, na superfície, de semicondutores minerais (catalisadores) como, por exemplo, TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , BiO_3 e Fe_2O_3 , ambos os processos (homogêneo e heterogêneo) podem ser realizados em reatores fotoquímicos com luz solar ou artificial (MERAYO *et al.*, 2013; MEHRJOUEI *et al.*, 2013; HOMLOCK *et al.*, 2013).

Nos últimos tempos, tais processos têm atraído uma atenção considerável devido à sua capacidade para decompor uma vasta gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, à temperatura ambiente e a pressão atmosférica, sem a geração de produtos secundários nocivos. Os catalisadores têm um baixo custo, são eficazes e comercialmente disponíveis (LI PUMA e YUE, 2003; KUSIC *et al.*, 2006; ZHOU *et al.*, 2007; LAOUFI *et al.*, 2008; GAYA e ABDULLAH, 2008; RAY *et al.*, 2009; KAWAGUCHI *et al.*, 2012; SHAHREZAEI *et al.*, 2012; KARUNAKARAN *et al.*, 2012; ROYAEI, *et al.*, 2012).

O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos catalisadores mais utilizados na fotocatalise heterogênea por reunir as seguintes características: não é tóxico, o custo é reduzido, é insolúvel em água, apresenta foto-estabilidade e estabilidade química numa ampla faixa de pH. Além disso, é possível a sua ativação através da luz solar, o que reduz os custos do processo. Pode ainda ser utilizado no seu estado natural, ou ainda sintetizado com outros óxidos para aumentar a sua atividade catalítica (AVISAR *et al.*, 2013).

Os reatores ou sistemas fotocatalíticos podem utilizar o TiO_2 em suspensão (fase aquosa) ou suportado internamente em reatores (fase aquosa/gasosa). A modificação

na sua microestrutura utilizando para isso o TiO_2 imobilizado em pérolas de vidro, em nanotubos ou em microesferas ocas, têm originado bons resultados em fase aquosa. Também a impregnação de óxidos em cinzas de biomassa, assim como em cinzas de casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar tem mostrado que estes compostos são suficientemente ativos para a remoção de compostos recalcitrantes (REGO *et al.*, 2009; SEABRA *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2013).

Entre os catalisadores ainda pouco estudados para remediação do meio ambiente, encontra-se o fosfato de bismuto (BiPO_4), que é um semicondutor, podendo ser ativado pela radiação visível. Alguns trabalhos recentes Bothwell *et al.* (2011) e Liu *et al.* (2013), já demonstraram a sua excelente atividade fotocatalítica e, quando na presença do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a degradação dos compostos orgânicos tais como o azul de metileno, o alaranjado de metila, a rodamina B e a carbamazepina, melhora significativamente chegando-se a atingir taxas de degradação de cerca de 100% (XU *et al.*, 2013; PAN *et al.*, 2013).

No sentido de encontrar soluções eficazes para os problemas ambientais referidos, procurou-se, neste trabalho, estabelecer metodologias de identificação, quantificação e sobretudo de degradação através de POAs, do fenol e dos seus derivados quando presentes em efluentes aquosos provenientes de uma refinaria de petróleo ou áreas afins, além de analisar o comportamento das variáveis mais importantes que condicionavam esses processos.

Para o cumprimento do objetivo geral foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Identificar e quantificar o fenol e seus derivados presentes em efluentes orgânicos líquidos em escala de laboratório e industrial usando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE);
- Validar a metodologia cromatográfica;
- Usar Processos Oxidativos Avançados (POAs) para o tratamento desses mesmos efluentes e avaliar a eficácia desse tratamento;
- Recorrendo à metodologia analítica validada (CLAE) identificar a formação dos compostos intermediários resultantes do processo de degradação de fenol presentes nos efluentes líquidos;
- Quantificar o nível de carbono orgânico total das amostras antes, durante e após o tratamento;

- Realizar experimentos através de um planejamento experimental com vista a estudar o comportamento das variáveis independentes mais significativas do processo;
- Aplicar um modelo cinético baseado nos dados obtidos da análise da conversão do carbono orgânico total (COT).

O presente trabalho está dividido em 5 capítulos:

- O capítulo 1 consiste uma breve descrição do tema de pesquisa desenvolvido com os objetivos a serem alcançados;
- O capítulo 2 descreve a revisão da literatura realizada ao longo deste trabalho de pesquisa;
- O capítulo 3 expõe os materiais e métodos empregados nos ensaios experimentais realizados;
- O capítulo 4 envolve a descrição dos resultados obtidos da execução dos ensaios experimentais e com as suas respectivas interpretações e discussões;
- O capítulo 5 lista as conclusões ao longo do desenvolvimento desta pesquisa e as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLUIÇÃO DA ÁGUA

A poluição da água é uma das principais ameaças e desafios que a humanidade enfrenta. Devido ao modelo econômico atual, de avanços tecnológicos e maciça industrialização, uma série de novos produtos são gerados e descartados de maneira desordenada em rios, lagos, águas subterrâneas, aquíferos e oceanos. Esta contaminação agride o meio ambiente gerando águas impróprias para consumo, incluindo o humano (AWOMESO *et al.*, 2010; XIMING; CHUNZHAO, 2011; ACHI *et al.*, 2011; MOREIRA DEL RIO, 2011; XING *et al.*, 2012).

A poluição também reduz a quantidade disponível de recursos de água doce para os seres vivos e ecossistemas, onde a escassez da mesma é uma realidade em muitos países em desenvolvimento. As Nações Unidas, por exemplo, prevê que, em 2025, dois terços da população mundial viverão em regiões com escassez de água. O aumento da demanda de água por parte da população mundial em constante crescimento e o seu uso excessivo, juntamente com a poluição e mudanças climáticas, são as principais razões para a sua escassez. Cerca de 20% das retiradas mundiais de água doce são utilizadas pelas indústrias, embora este valor varie entre regiões e países (RIZZO *et al.*, 2006; ABDELWAHAB *et al.*, 2009; GANOULIS, 2009; CHONG *et al.*, 2010; DIYA'UDDEN *et al.*, 2012; WWAP, 2012; SOUZA e RUOTOLO, 2013).

No início do século XXI a humanidade se deparou com o problema da escassez de água como uma ameaça para a saúde humana e a vida do planeta. A falta de água afeta mais que 40% da população mundial, por razões políticas, econômicas e climáticas. Em paralelo, mais de 25% da população mundial sofre de problemas de saúde, ou de falta de higiene, relacionados com a falta de água. Apesar dos esforços institucionais para a melhoria da qualidade da água e das infra-estruturas sanitárias, cerca de 1 bilhão de pessoas não têm acesso a um suprimento adequado de água potável e condições de esgoto, especialmente em países da África, Ásia e América Latina (BAGUMA *et al.*, 2013).

O consumo específico de água de algumas indústrias é elevado, como é demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1: Consumo mensal específico de água de algumas indústrias.

Segmento Industrial	Consumo
Indústria Química	11 m ³ /t
Cervejaria	13 m ³ /m ³
Usina de açúcar	32 m ³ /t
Celulose e Papel	216 m ³ /t
Petroquímica	800 m ³ /t
Têxteis	680 m ³ /t
Refinaria	760m ³ /1000m ³ petróleo

Fonte: Adaptado de MMA (2006).

Dentre estas indústrias citadas na Tabela 1, o consumo de água de uma refinaria de petróleo é um dos mais elevados, onde aproximadamente 95% deste consumo se destina para a etapa de resfriamento sem contato, enquanto os demais (5%) se aplica para o processo e atividades afins. Consequentemente, o volume de efluente gerado nas mesmas é significadamente elevado (MARIANO *et al.*, 2010). Considerando que os recursos hídricos são cada vez mais escassos, é necessário nestas condições criar estratégias que compatibilizem o uso da água nas atividades humanas. Tratamentos de efluentes devem ser também reformulados a fim de possibilitar a sua melhoria e até a reutilização em determinadas situações (PERA TITUS *et al.*, 2004; MIERZWA e HESPANHOL, 2005).

2.2 ORIGEM DO FENOL NOS EFLUENTES INDUSTRIAIS

Os efluentes de plantas industriais, tais como refinarias de petróleo, coquearias, produtoras de resinas, abrasivos, entre outros, frequentemente contêm fenóis.

2.2.1 Indústria de petróleo

O petróleo bruto é uma mistura complexa de compostos orgânicos, predominando uma fração de 57% de hidrocarbonetos saturados, seguido de 29% de compostos aromáticos e 14% de resinas e asfaltenos, compreendendo os compostos contendo os heteroátomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre (NOS). Dentre os hidrocarbonetos saturados têm-se os acíclicos saturados ou parafínicos e cíclicos saturados ou naftênicos. Os compostos aromáticos também são denominados de

cíclicos não saturados ou naftenoaromáticos. Já as resinas e asfaltenos são componentes policíclicos, de alta massa molar (FALLA *et al.*, 2006; FERRAZ, 2011).

A composição dessa mistura varia em função do seu reservatório de origem. No seu estado bruto, o petróleo tem pouquíssimas aplicações, servindo quase que somente como óleo combustível. Para que o potencial energético do petróleo seja aproveitado ao máximo, ele deve ser submetido a uma série de processos, a fim de se desdobrar nos seus diversos derivados (SAIEN e NEJATI, 2007; MACHADO, 2010; JUNIOR, 2010).

O refino do petróleo consiste numa série de processos (etapas físicas e químicas) com o objetivo de se obter maior quantidade possível de derivados, podendo produzir-se cerca de 2500 produtos de alto valor comercial, ao menor custo operacional e máxima qualidade. Entre os produtos obtidos desse processamento destacam-se a gasolina, o querosene, e os lubrificantes, bem como o diesel (YAVUZ *et al.*, 2010).

Nas operações de refino, os processos contidos podem ser de separação, conversão e tratamento (DOLD e NUTT; 1989; MARIANO, 2001). Numa refinaria de petróleo podem ser encontrados:

- a) Processos de separação: têm por objetivo separar o petróleo em frações, ou processar uma fração previamente produzida, no sentido de retirar dela um grupo específico de compostos. Dentre os processos de separação, podem ser citados processos de dessalgação que tem como função retirar a água com impurezas a ela associadas (sais, metais e sólidos suspensos), reduzindo sua concentração para 0,2% de água e $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de sal evitando assim a corrosão nos equipamentos, contaminação e perda de estabilidade do refino. Outra etapa determinante na indústria de petróleo é a destilação fraccionada que pode ser executada à pressão normal ou a vácuo. Neste processo, as frações de hidrocarbonetos são separadas em função das diversas temperaturas de ebulição que lhes são características obtendo-se gases combustíveis, gasolina e óleo diesel;
- b) Processos de conversão: visam transformar uma fração em outras, ou então alterar a constituição molecular de uma dada fração para melhorar sua qualidade. Como exemplo tem-se o coqueamento retardado, o craqueamento térmico e catalítico, alquilação e hidrocrackeamento;
- c) Processos de tratamento: têm por finalidade principal eliminar as impurezas que, estando presentes nas diversas frações do petróleo, possam comprometer a sua

qualidade final. Já nos processos de tratamento são citados alguns, como: tratamento merox, bender e hidrotatamento (SZKLO e ULLER, 2008; BRANCO *et al.*, 2011).

No Brasil, o petróleo é convertido em derivados como: óleo diesel, gasolina automotiva, óleos combustíveis, coque, nafta, querosene de aviação (QAV) e gás liquefeito de petróleo (GLP). A Figura 1 apresenta as percentagens que são obtidas para cada um desses derivados (ANP, 2013).

Figura 1: Porcentagem de alguns derivados de petróleo produzidos no Brasil em 2012.



(*) Demais: asfalto, gasolina de aviação, querosene iluminante, óleo lubrificante, graxa, solventes, parafina e gases de refinaria.

2.2.1.1 Presença de contaminantes nos efluentes no processo de refino de petróleo

As características das águas residuais das refinarias estão relacionadas com a natureza de processos industriais, tipo de matérias-primas processadas, etapas de transformação utilizadas no processo, incorporação de substâncias indesejáveis na água, tipo de indústria e do modelo de gestão aplicado (ZHONG *et al.*, 2003; ALTAS e BUYUKGUNGOR, 2008).

Durante o processo de refino do petróleo, são utilizados em média 246 a 340 litros de água por barril de óleo cru gerando uma quantidade de água residuária em torno de 0,4 a 1,6 vezes o volume de óleo processado (ALVA ARGÁEZ *et al.*, 2007; MISITI *et al.*, 2013; MIZZOURI e SHAABANA, 2013).

Essas atividades geram efluentes que apresentam grande diversidade de poluentes orgânicos e inorgânicos que podem ser tóxicos para diversos organismos e potencialmente cancerígenos (STEPNOWSKI *et al.*, 2002; RODRIGUES *et al.*, 2010).

Não só os efluentes da indústria de refino de petróleo e das plantas petroquímicas, como também as indústrias de gaseificadores, de papel e produção de celulose, as indústrias farmacêuticas, as indústrias de alimentos, minerais, plásticos, metais e fábricas de produtos químicos orgânicos produzem resíduos altamente tóxicos, tais como fenol e intermediários aromáticos, compostos halogenados ou compostos orgânicos voláteis. Estes poluentes têm sido uns dos maiores causadores dos impactos ambientais, atingindo praticamente toda a sociedade em volta do recurso hídrico contaminado, acarretando altos investimentos no tratamento, tanto nos seres humanos como no meio ambiente. Dentre estes contaminantes, merecem destaque os compostos fenólicos, considerados como poluentes prioritários de maior preocupação ao serem descartados de maneira desmedida no meio ambiente (BARRAULT *et al.*, 2000; MIOTO, 2011; BRANDÃO *et al.*, 2013; KULKARNI *et al.*, 2013).

As principais unidades de refinarias de petróleo usuárias de água são: o craqueamento térmico, o craqueamento catalítico, o hidrocraqueamento, a polimerização, a alquilação, a isomerização, a reforma e o hidrotratamento (POMBO *et al.*, 2013), gerando, cada uma delas, efluentes ricos em fenol como poluente.

O primeiro passo no processo de refinação é a dessalinização do óleo cru que tem como objetivo reduzir contaminantes (sais corrosivos, água, compostos organometálicos e sólidos em suspensão), os quais geram entupimento e obstrução do equipamento e desativam os catalisadores usados em operações de refino. No processo de dessalgação (onde envolve a mistura de óleo com água para a dissolução de sais na água), em seguida remove-se a água do petróleo, podendo-se usar um processo químico (quebra de emulsões água-óleo) ou um processo elétrico produz um resíduo líquido de cerca de 7,95 litros por barril de petróleo processado. Os principais contaminantes destes resíduos são: ácido sulfídrico, amônia, fenol, sólidos em suspensão e dissolvidos com alta DBO (GARY e HANDWERK, 2001; PAK e MOHAMMADI, 2008; SZKLO e ULLER, 2008). A presença de poluentes neste efluente varia muito, quantitativa e qualitativamente, principalmente por causa das diferentes origens do petróleo processado (MARIANO, 2001).

No processo de destilação fracionada normal, o óleo é aquecido a cerca de 300-400°C, seguindo-se uma série de volatilizações e condensações em cada um dos pratos teóricos da coluna, sendo recolhidos no topo da coluna as diferentes frações destiladas de acordo com as correspondentes temperaturas de ebulição dos componentes que a constituem. As frações mais pesadas, que não se vaporizam, são coletadas no fundo da coluna, havendo necessidade de recorrer à destilação em vácuo para obter uma melhor separação. Dos processos de destilação descritos, os produtos geralmente obtidos são a nafta, a gasolina e os componentes leves; o querosene; o gasóleo leve; o gasóleo pesado; o resíduo de fundo; o gás de refinaria (metano e etano), o qual contém H_2S e NH_3 . Geralmente, as unidades de destilação de uma refinaria (por destilação à pressão atmosférica e a vácuo) representam a principal fonte de resíduo líquido (GARY e HANDWERK, 2001; PARKASH, 2003; SZKLO e ULLER, 2008). Os principais contaminantes encontrados nos efluente são: ácido sulfúrico, amônia, sólidos em suspensão, cloretos, mercaptans e fenol (YAN *et al.*, 2010; POMBO *et al.*, 2013).

O processo de destilação a vácuo consiste na destilação das frações pesadas, a pressões reduzidas (10 a 40 mmHg), permitindo a separação das mesmas a temperaturas inferiores a 370-380°C, sem decomposição dos hidrocarbonetos e formação de coque. A injeção de vapor na base da coluna reduz a pressão parcial dos hidrocarbonetos, facilitando a sua separação. A temperatura no fundo da torre também é mantida a 355°C para minimizar o coqueamento indesejado. Os produtos destilados são em geral gasóleo leve de vácuo, gasóleo pesado de vácuo e resíduo de vácuo (KOLMETZ *et al.*, 2004; SPEIGHT, 2006; SZKLO e ULLER, 2008).

O craqueamento térmico consiste na quebra de ligações moleculares presentes na carga, sob altas temperaturas (cerca de 800°C) e pressões (700 kPa), visando a obtenção de gasolina e gás liquefeito de petróleo (GLP) como produto principal e gás combustível, óleos leve e residual e coque como subprodutos, com rendimento maior em coque e gás combustível (GARY e HANDWERK, 2001; SZKLO e ULLER, 2008). O efluente do craqueamento térmico é gerado nos retificadores, a vapor e nos topos dos fracionadores. Essa é uma das etapas que produz maior quantidade de águas salinas. Esse efluente é alcalino, possui valores altos de DBO e DQO, contém óleo, sulfetos, amônia e fenol.

O craqueamento catalítico é um processo químico que utiliza catalisadores e que promove a transformação de frações de petróleo pesadas em outras mais leves,

através da quebra (*cracking*) das moléculas dos diversos constituintes. A carga é composta por uma mistura de gasóleos de vácuo produzidos na unidade de destilação. Pode-se usar ainda como carga adicional o óleo desasfaltado formado a partir do resíduo de vácuo caso a refinaria possua uma unidade de desasfaltação a solvente. Quando submetido a condições bastante severas de pressão e temperatura, na presença do catalisador, o gasóleo de vácuo é decomposto em várias frações mais leves, produzindo gás combustível, gás liquefeito, gasolina (nafta), gasóleo leve (óleo leve ou diesel de craqueamento) e gasóleo pesado de craqueamento (óleo decantado ou óleo combustível) (GARY e HANDWERK, 2001; SZKLO e ULLER, 2008; SPEIGHT e OZUM, 2009). Os efluentes líquidos gerados no craqueamento catalítico consistem normalmente em águas ácidas oriundas do fracionador, que contêm pequenas quantidade de óleo e fenol. O vapor usado para a purga e regeneração do catalisador gera um efluente contaminado pelos metais eventualmente presentes na carga de alimentação.

O hidrocraqueamento é um processo de craqueamento catalítico que requer temperaturas cerca de 280-475°C e pressões parciais de hidrogênio elevadas, condições que dependem do tipo de matéria-prima e dos produtos finais desejados. A presença do hidrogênio tem como finalidade reduzir a deposição de coque sobre o catalisador, hidrogenar os compostos aromáticos polinucleados, facilitando a sua decomposição, e hidrogenar as mono e di-olefinas que são formadas durante o processo de craqueamento, aumentando, deste modo, a estabilidade química dos produtos finais (GARY e HANDWERK, 2001; SPEIGHT, 2006; SZKLO e ULLER, 2008). O efluente dessa etapa do processamento contém altos teores de sulfetos, fenóis e amônia.

No processo de alquilação há uma combinação de duas ou mais moléculas de hidrocarbonetos para formar outra maior, podendo, por exemplo, converter um combustível (ou produto) gasoso em um combustível (ou produto) líquido. É usado na produção de gasolina com alto índice de octanas, principalmente a partir do isobutano e olefinas formadas principalmente no Craqueamento Catalítico Fracionado (FCC) e/ou no coqueamento retardado. Este processo se dá com a combinação entre olefinas leves (C3-C5) e isoparafinas, via catálise ácida (H₂SO₄ ou HF). Os produtos são alcanos, inclusive propanos e butanos líquidos. Os efluentes desta etapa de processamento são gerados nos acumuladores da seção de fracionamento, no reator de alquilação e na seção de lavagem cáustica. Eles se caracterizam por conterem

sólidos dissolvidos e em suspensão, sulfetos e catalisador gasto (normalmente ácido sulfúrico ou fluorídrico), com alto valor de DQO e baixo pH (GARY e HANDWERK, 2001; MARIANO, 2001; SZKLO e ULLER, 2008; FAHIM *et al.*, 2010).

O processo de isomerização é usado para promover a alteração da forma de uma molécula sem se remover ou adicionar nada na molécula original. Neste processo, as parafinas (butano ou pentano obtidos da destilação à pressão atmosférica) são convertidas em isoparafinas, o que corresponde à produção de gasolina de alta qualidade, ou seja, com alto índice de octanas e baixo teor de contaminantes. As reações de isomerização ocorrem a temperaturas entre 90 e 200°C, com a presença de catalisadores especiais que necessitam de atmosfera de hidrogênio para atuar, reduzindo a formação e deposição de coque. Os produtos obtidos seguem posteriormente para unidades de tratamento. A carga poluente também pode ser formada por efluentes ricos por exemplo, de naftas (GARY e HANDWERK, 2001; SZKLO e ULLER, 2008; CUNHA, 2009). Os efluentes líquidos gerados na isomerização incluem águas ácidas e os efluentes provenientes da lavagem cáustica contêm fenóis e outros materiais que demandam oxigênio.

No processo da reforma catalítica, se utiliza um catalisador (platina, mistura platina-rênio) para transformar nafta de baixo peso molecular em compostos aromáticos, usados na fabricação de produtos químicos e para misturar na gasolina. Um subproduto importante dessa reação é o gás hidrogênio, que é vendido ou então usado para o hidrocrackeamento (GARY e HANDWERK, 2001; SZKLO e ULLER, 2008; ASKARI *et al.*, 2012). O volume de efluente gerado no processo de reforma é relativamente pequeno mas mesmo assim contém sulfetos, sendo também possível a presença de amônia, mercaptanos e óleo (MARIANO, 2001).

Hidrotratamento tem como objetivo remover impurezas tais como enxofre, nitrogênio, oxigênio, haletos e traços de metais, que podem desativar os catalisadores usados nos processos anteriormente descritos (como reforma catalítica), envenenando-os. Nesta etapa há uma melhora na qualidade das frações ao converter as mono-olefinas e di-olefinas em parafinas, com o propósito de reduzir a formação de goma nos combustíveis (FAHIM *et al.*, 2010). Os efluentes gerados nesta etapa contêm sulfetos e amônia, podendo também conter fenóis.

2.2.2 Coquearias

São responsáveis pela produção de gás e coque para aplicações metalúrgicas e outros produtos como benzeno, tolueno, antraceno e naftaleno, que apresentam inúmeras aplicações industriais e comerciais. Nos fornos das coquearias, o carvão é convertido em coque que é utilizado na produção de ferro e aço, entre outras aplicações. O efluente aquoso gerado nas coquearias apresenta três origens principais: água usada para resfriamento do coque oriundo das retortas e fornos; efluente aquoso gerado durante o resfriamento e lavagem do gás produzido e, efluente aquoso formado durante o processo de purificação dos subprodutos do coque. O efluente líquido gerado é altamente poluente, de difícil tratamento e apresenta em sua composição compostos amoniacais, cianetos e, especialmente, compostos fenólicos (BRITTO e RANGEL, 2008).

2.2.3 Indústria de papel e celulose

A composição das águas residuais de uma indústria de papel e celulose depende do tipo de processo, tipo de madeira, tecnologia do processo aplicado, práticas de gestão, recirculação interna do efluente para recuperação, e a quantidade de água utilizada no processo específico (VYMAZAL, 2014). As concentrações de compostos orgânicos (DBO e DQO) e sólidos suspensos presentes em seus efluentes são geralmente elevadas com muitos compostos orgânicos voláteis (terpenos, fenóis, clorofórmio e metanol), ácidos graxos, lignina e seus derivados e resinas (POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004). Enquanto alguns destes poluentes são naturalmente extrativos da madeira (taninos, ácidos de resina, stillbenes, e lignina), os outros são compostos xenobióticos que são formados durante o processo de produção (ligninas cloradas, ácidos de resina e fenóis, dioxinas e furanos) (ALI e SREEKRISHNAN, 2001).

2.2.4 Destilarias

Para cada litro de álcool produzido são gerados de 10 a 14 litros de vinhaça, sendo este um resíduo representando uma séria ameaça para as massas de água devido à elevada carga orgânica, alta turbidez e odor desagradável (OLGUÍN *et al.*,

2008; ARCHARYA *et al.*, 2010). Esses efluentes gerados são caracterizados pela presença de altas concentrações DBO, DQO, compostos fenólicos e de baixo pH.

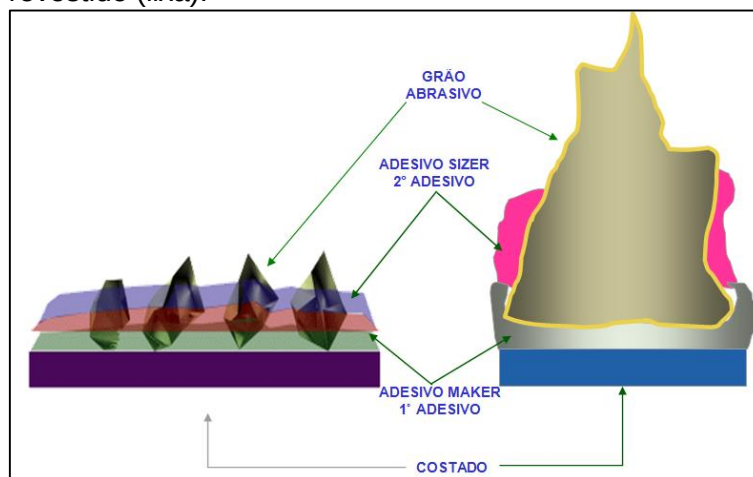
2.2.5 Indústria de abrasivos

Dentre as indústrias abordadas em nosso trabalho, tem-se ainda a indústria de abrasivos que contem também compostos fenólicos consideráveis em seus efluentes. A seguir uma breve descrição da composição e processos de tratamentos de efluentes líquidos de uma indústria de abrasivos.

Os abrasivos revestidos, também conhecidos como lixas, são ferramentas largamente empregadas nos mais variados tipos de indústrias e nas mais diversas aplicações. São utilizados para executar desde desbastes até trabalhos de polimento.

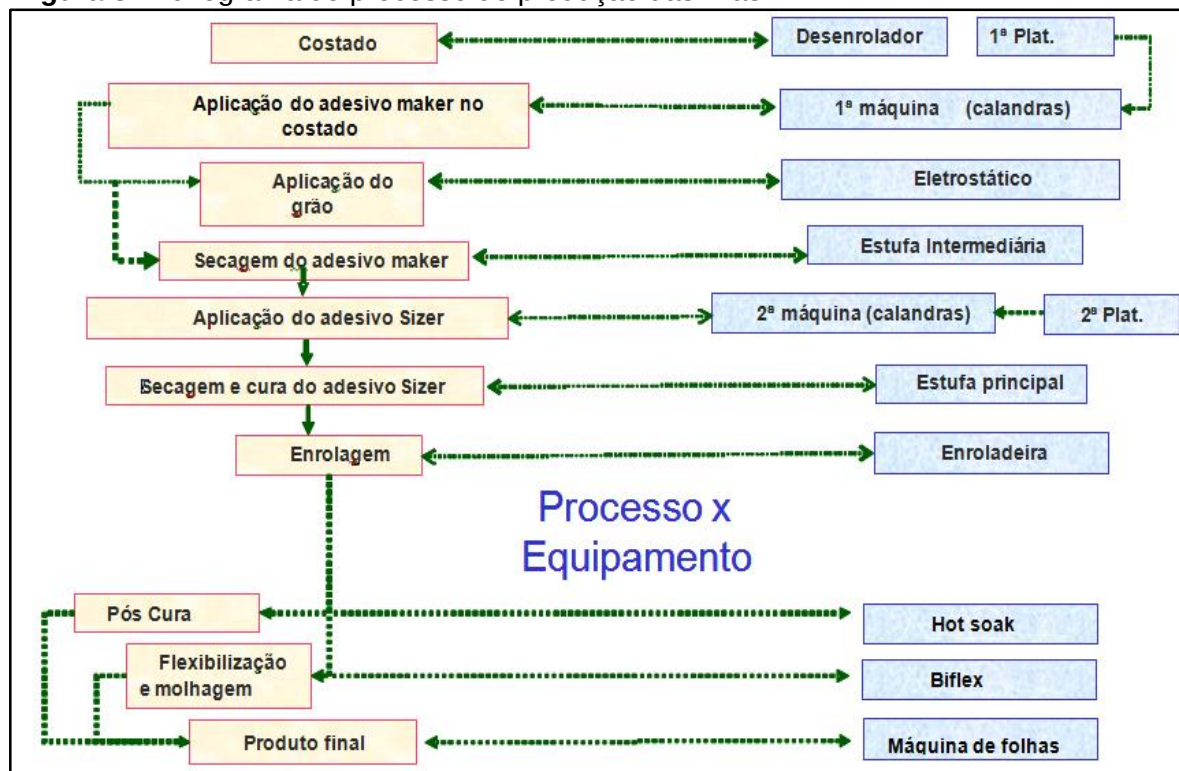
As lixas são constituídas basicamente de um costado que é a base da ferramenta abrasiva, por grãos abrasivos: Mineral responsável pela ação de lixar (óxido de alumínio ou Carbetto de silício) e por adesivos: Adesivo *Maker* que promove adesão entre o costado e o grão e o Adesivo *Sizer* que tem a função de “segurar” o grão durante o lixamento (Figura 2).

Figura 2: Componentes para produção do abrasivo revestido (lixa).



Fonte: indústria de abrasivos Saint Gobain

O fluxograma do processo de produção das lixas é mostrado na Figura 3. A seguir uma breve descrição de todas as etapas envolvidas para a produção das mesmas.

Figura 3: Fluxograma do processo de produção das lixas

Fonte:Cedido pela indústria de abrasivos Saint Gobain.

De acordo com as informações da empresa as principais matérias primas aplicadas para produção de abrasivos revestidos constam na Tabela 2.

Tabela 2: Principais matérias primas utilizadas na produção dos abrasivos revestidos

Adesivos	Solventes	Costado (Substrato)	Grão abrasivo
Resina Ureia (Formaldeído- Ureica)	Xilol	Papel várias gramaturas	Carbureto de Silício (SiC)
Resina Fenol (Formaldeído-Fenol)	Álcool	Tecido acabado	Óxido de Alumínio (marron) (Al ₂ O ₃)
Resina Alquídica	Água	Fibra vulcanizada	Óxido de Alumínio (branco) (Al ₂ O ₃)
Resina Poliester		Filme plástico	Óxido de Zircônia (Norzon)
Resina Ester Epoxi			

Fonte:Cedido pela indústria de abrasivos Saint Gobain.

Para uma produção de 600.000 m²/mês de lixas a base de resinas fenólicas, são necessários a utilização de um volume de água em torno de 13 m³/mês. Os efluentes

gerados são divididos em duas categorias: efluentes industriais e os efluentes sanitários. A vazão nominal dos dois efluentes é de 1,5 m³/h e a vazão máxima é de 2,0 m³/h.

As etapas do tratamento dos efluentes (industrial e sanitário) da indústria de abrasivos são:

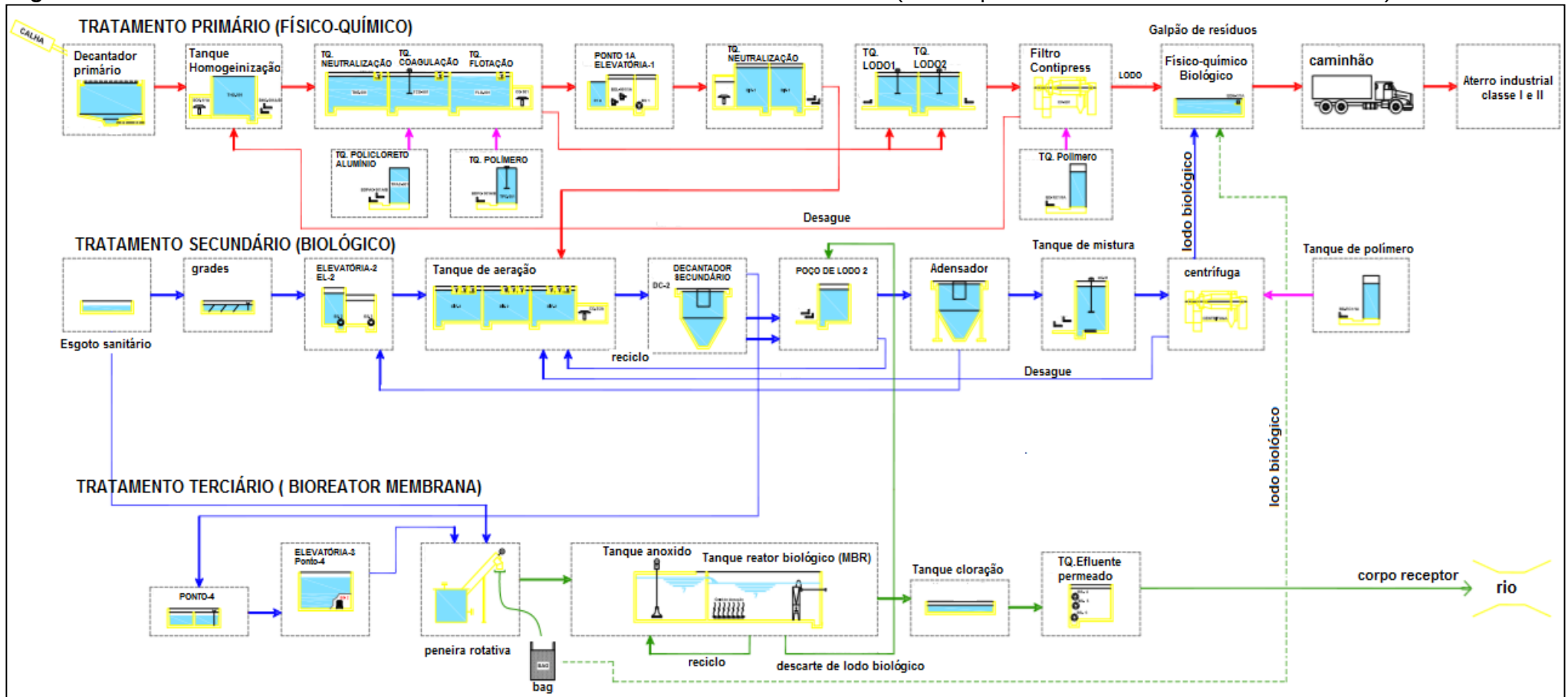
- Tratamento Primário (Tratamento Físico-Químico);
- Tratamento Secundário (Tratamento Biológico);
- Tratamento Terciário (Bioreator de Membranas)

O sistema de tratamento de efluentes da indústria é composto pelas seguintes unidades (Fotos ANEXO B):

- Na estação elevatória II - Há o recebimento do efluente sanitário e do refeitório;
- Canaletas – Transportam o efluente industrial para a ETE;
- Decantador primário – sedimenta os materiais sólidos do efluente industrial;
- Tanque de homogeneização – destina-se a uniformizar as características físico-químicas dos efluentes;
- Sistema de flotação – proporciona a flotação dos sólidos e um efluente final límpido, clarificado e com teores reduzidos sólidos, óleos e graxas;
- Tanque de lodo físico-químico – após flotação, o lodo descartado será adicionado ao tanque;
- Estação elevatória I – Receberá o clarificado do flotador que será enviado ao tanque de equalização do tratamento biológico;
- Tanque de equalização – São compostos por 2 tanques com volume de 126 m³ (cada), tendo como finalidade uniformizar a vazão e as características físico-químicas dos efluentes;
- Tanques de aeração (Reator biológico)– São 3 tanques com volume de 175 m³ cada,
- Decantador secundário – Sedimentação dos sólidos e um efluente final limpo;
- Estação elevatória III – Saída do efluente tratado que passará pelo processo de ultrafiltração no tanque de membranas com objetivo de desinfetar o efluente.

No fluxograma da Figura 4 pode-se observar toda a descrição dos processos operacionais que ocorrem na estação de tratamentos de efluentes (ETE):

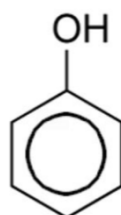
Figura 4: Sistema de Tratamento de efluentes de uma indústria de abrasivos revestidos (Cedido pela indústria de abrasivos Saint Gobain).



2.3 FENOL E SEUS DERIVADOS

O Fenol (Figura 5), também conhecido como hidroxibenzeno é um composto da classe dos hidrocarbonetos monossustituídos. Apresenta-se no estado sólido, é higroscópico, com aspecto cristalino e coloração fracamente rósea, com odor característico que pode ser detectado no ar em concentração de $0,04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. São produzidos cerca de 6 milhões de toneladas de fenol por ano (FERRAZ, 2011; TIMBANI, 2011).

Figura 5: Estrutura molecular do fenol



Por ser muito solúvel em água e resistente à biodegradação, constitui um sério contaminante para o meio ambiente (BRITTO e RANGEL, 2008). A presença destes compostos em doses subletais afeta o sistema nervoso e circulatório, com redução do crescimento de células sanguíneas.

Além das refinarias de petróleo, os efluentes provenientes das plantas petroquímicas, gaseificadores de coque, produção de papel e celulose, fármacos, indústrias de alimento, minerais, plásticos, metais, e plantas químicas podem constituir igualmente outras fontes de poluição que não deverão ser subestimadas, estando os trabalhadores destas indústrias sujeitos a uma exposição contínua ao fenol e seus derivados (GINGELL *et al.*, 2001; CHEN *et al.*, 2010).

Ao longo de um dia de trabalho, pessoas expostas a estes compostos, podem ocorrer alterações dos parâmetros químico/clínicos, o fenol pode ainda provocar outros danos ao nível da pele já que é um composto altamente corrosivo (ROTHMAN *et al.*, 1998).

Na Figura 6 pode-se observar algumas fotos dos membros superiores e inferiores de indivíduos que tiveram contato com fenol.

Figura 6: Membros humanos em exposição ao fenol.

Disponível: www.springerlink.com. Acesso em 06 de Março de 2014.

Dados da literatura referem ainda que, alguns tipos de compostos fenólicos, podem provocar perturbações no sistema endócrino (JÚNIOR, 2012), e mesmo em concentrações extremamente baixas ($0,002 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), é capaz de produzir um sabor identificável na água (BEKER *et al.*, 2010).

A Tabela 3 apresenta algumas características do fenol.

Tabela 3: Propriedades do fenol (adaptada de EPA, 2011).

Características	Propriedades
Sinônimo (s)	benzenol, monofenol, oxibenzeno, álcool fenil, fenil hidrato, hidróxido de fenil
Registro de Nome Comercial	ácido carbólico, ácido fênico, álcool fênico
Fórmula molecular	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
Massa molar	$94,11 \text{ g mol}^{-1}$
Massa específica à 25°C	$1,034 \text{ g cm}^{-3}$
Ponto fusão	$40,9^\circ\text{C}$
Ponto ebulição	$181,75^\circ\text{C}$
Solubilidade em água à 20°C	8,4 g de fenol/100 mL de água
Área superficial	$3,05 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{molécula}$
Diâmetro molecular	0,62 nm

Outra característica indesejável destes contaminantes é o fato de que, no processo de cloração da água potável, a sua reação com cloro produz clorofenóis e policlorofenóis que são extremamente carcinogênicos e mutagênicos (COLARIETI *et al.*, 2002; CZAPLICKA, 2006; KHAN *et al.*, 2011; RUDER e YIIN, 2011; POGGI-VARALDO *et al.*, 2012; RODRIGUES *et al.*, 2013).

Os fenóis são compostos derivados dos hidrocarbonetos aromáticos, através da substituição de átomos de hidrogênio por hidroxilas. Apresentam estado físico

geralmente sólido e são obtidos a partir da destilação do alcatrão de hulha e do aquecimento dos cloro-benzeno com água (BRANDÃO, 2012).

Apresentam propriedades antissépticas que se explicam pela ação bactericida e atualmente são usados compostos fenólicos como espadol, creolina e lisol, os quais são desinfetantes devido ao mecanismo que possuem de coagular proteínas de microorganismos. O fenol também é utilizado na produção de polímeros (baquelite), de ácido pícrico e seus derivados (explosivos e medicamentos contra queimaduras), de indicadores (fenolftaleína), de corantes, resinas e ácido salicílico (ARAÚJO, 2003, BRANDÃO, 2012).

Representam-se na Tabela 4 os compostos fenólicos que mais habitualmente são detectados nos efluentes aquosos e, devido à sua elevada toxicidade estão incluídos na lista de poluentes prioritários. Para além do fenol, os seus derivados dividem-se em 4 grupos principais: cloro-fenóis; metil-fenóis (cresóis); nitro-fenóis; e outros fenóis que apresentam mais de um tipo de substituinte no anel aromático (HACKBART, 2007; RODRIGUES *et al.*, 2010).

Tabela 4: Os principais poluentes fenólicos mais detectados nos efluentes.

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

Fonte: Rodrigues *et al.* (2010).

Alguns compostos fenólicos estão naturalmente presentes na água do mar, uma vez que alguns bromofenóis são produzidos por determinadas espécies de algas vermelhas; entretanto, diversos estudos têm mostrado que a água poluída é a

principal fonte de absorção de fenol por organismos aquáticos (KAMMANN *et al.*, 2006; DENG *et al.*, 2010).

A Tabela 5 mostra os valores de concentração de fenol encontrados em efluentes provenientes de algumas refinarias de petróleo e outras indústrias.

Tabela 5: Presença de fenóis em efluentes de refinaria de petróleo e outras indústrias.

Indústrias	Fenol Composição (mg·L ⁻¹)	Referências
Refinarias	100-300	Kulkarni <i>et al.</i> (2013)
	1-100	Shahrezaei <i>et al.</i> (2012)
	6-500	Yiyu <i>et al.</i> (2012); HASANOĞLU (2013)
	383	García-García <i>et al.</i> (2011)
	20-200	Yavuz <i>et al.</i> (2010)
	88	El-naas <i>et al.</i> (2010)
	331	Zhao <i>et al.</i> (2009)
	13	Ma <i>et al.</i> (2009)
	628	Viero <i>et al.</i> (2008)
	50-260	Brito; Rangel (2008)
	20-200	Al Zarooni; Eishorbagy (2006)
	3,7	Santos (2006)
	98-128	Coelho <i>et al.</i> (2006)
	0,85-3,75	Rahman; Al-Malack (2006)
	30-30,6	Jou; Huang (2003)
Coquearias	80-123	Ghose(2002)
	81-1200	Zhao <i>et al.</i> (2009)
	13-247	Serrano <i>et al.</i> (2011)
Destilarias	35-10000	Mohana <i>et al.</i> (2009)
Cervejarias	7-124	Guyen <i>et al.</i> (2009)
Azeite de oliva	3500-9200	Coskun <i>et al.</i> (2010); Jail <i>et al.</i> (2009)
Abrasivos	300-400	Silva (2003)

Fonte: Adaptado de DIYA`UDDEEN *et al.*, (2011); VYMADAL (2014).

Como se pode observar na Tabela 4, os teores de fenol encontrados nos efluentes da maioria das refinarias e outras indústrias são bastante elevados e que os valores ecotoxicológicos relativos à concentração efetiva média (EC50) e à concentração letal média (CL50) descritas para, por exemplo, a *Daphia Magna* são: (CE50 =23.0 mg·L⁻¹ por 48h; CL50 =13 mg·L⁻¹ por 48h. A alta toxicidade do fenol associada à sua bioacumulação e aos efeitos sinérgicos com outros poluentes pode tornar-se um risco ambiental grave com possíveis danos sérios a fauna e flora da região afetada. Estes compostos, mesmo quando presentes em níveis abaixo dos 0,5 mg·L⁻¹, afetam significativamente as propriedades organolépticas da água, ocasionando mortes ou

até mesmo mutações genéticas em algumas espécies (MARIANO, 2001; CONTREAS *et al.*, 2008; MIOTO, 2011).

Derivados do fenol apresentam estruturas mais complexas e são frequentemente mais tóxicos que o próprio fenol (DIAZ-URIBE *et al.*, 2014).

A Tabela 6 mostra alguns compostos intermediários resultantes da degradação do fenol por processos de tratamento de oxidação que são habitualmente detectados recorrendo a técnicas analíticas cromatográficas de CLAE e Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (CGEM), bem como os impactos ambientais ocasionados pelos mesmos (OLMEZ-HANCI e ARSLAN-ALATON, 2012).

São por isso necessários estudos adicionais sobre os produtos intermediários formados durante a oxidação do fenol pelos processos de tratamento aplicados nas indústrias, de forma a prever a sua toxicidade. (GUERRA, 2001, PRIMO *et al.*, 2007; Yiyu *et al.*, 2012; SIVASAMY e THENNARASU, 2013).

Tabela 6: Compostos Intermediários resultantes da degradação do fenol por POAs detectados por CLAE e CG-EM e correspondente impacto ambiental.

Composto	Fórmula	PM (g·mol ⁻¹)	Impacto ambiental*
Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	46,02	Tóxico aos organismos aquáticos, devido à sua acidez
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	60	Tóxico aos organismos aquáticos, devido à sua acidez
Ácido oxálico	C ₂ H ₂ O ₄	90	Poluentes das águas, tornando-as impróprias para qualquer finalidade
Ácido malônico	C ₃ H ₄ O ₄	104,06	Tóxico para os organismos aquáticos
Ácido maléico	C ₄ H ₄ O ₄	116	Os danos provocados no meio ambiente
Ácido succínico	C ₄ H ₆ O ₄	118,09	Irritação nas vias respiratórias, pele e olhos nos seres vivos
Ácido fumárico	C ₄ H ₄ O ₄	116	Potencial mutagênico para os seres vivos.
Hidroquinona	C ₆ H ₆ O ₂	110	Tóxico para a maioria dos organismos, embora a sua toxicidade dependa de espécie para espécie.
Catecol	C ₆ H ₆ O ₂	110	Potencial carcinogênico podendo induzir a formação de carcinomas, sarcomas e tumores nos seres vivos.
Resorcinol	C ₆ H ₆ O ₂	110,1	Carcinogênico e muito tóxico para organismos aquáticos
p- benzoquinona	C ₆ H ₄ O ₂	108	Tóxico para organismos aquáticos
Benzaldeído	C ₇ H ₆ O	106,13	Irritação nas vias respiratórias e olhos nos seres vivos

Fonte: Adaptado de Olmez-Hanci e Arslan-Alaton, 2012; * CHEM SERVICE, 2011.

2.4 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

O tratamento da água contaminada é baseado em vários processos, nomeadamente, mecânicos, biológicos, físicos e químicos. Geralmente são classificados como primários, secundários e terciários ou de polimento.

O tratamento primário consiste no uso de separadores gravitacionais tendo como objetivo a eliminação de partículas em suspensão. O tratamento secundário ou intermediário engloba os processos de neutralização, coagulação química, seguida por sedimentação, e os processos de filtração e flotação. O tratamento terciário ou final pode ser de natureza química, física ou biológica. Nesta categoria incluem-se o uso de lodos ativados, lagoas aeradas, filtros biológicos, lagoas de estabilização, torres de oxidação, filtração, adsorção em carvão ativo e osmose inversa (SONUNE e GHATE, 2004; ÜSTÜN *et al.*, 2011).

Estes processos têm por objetivo tratar águas residuais e, portanto, melhorar a qualidade das mesmas, mas, algumas dessas tecnologias (por exemplo, adsorção e filtração) favorecem a concentração dos poluentes limitando-se a transferi-los para outros ecossistemas. Portanto, a presença no ambiente de produtos químicos tóxicos associada a uma legislação ambiental rigorosa, conduz a definição de estratégias para o desenvolvimento de tecnologias limpas, melhoria dos processos existentes e desenvolvimento de sistemas industriais fechados de purificação e reciclagem de água (MOREIRA DEL RIO, 2011).

Com a publicação da Resolução CEPRAM 2113, em 1999, o limite de concentração de fenóis no efluente final, lançado pelas indústrias no meio ambiente, foi fixado em $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ao contrário do anteriormente estabelecido que era de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A resolução CONAMA nº 430, publicada em 13 de Maio de 2011 que segue as diretrizes ambientais descritas em: “Métodos Padrão para Análise de Água e Águas Residuais” (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, em inglês), refere que todo efluente oriundo de qualquer fonte poluidora deverá ser lançado apenas em corpos de água com concentrações máximas de fenóis totais de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Na Tabela 7 podemos observar os diferentes tipos de classificação da água de acordo com a utilização final, como também a concentração máxima permitida de fenóis totais.

Tabela 7: Teores máximos de fenóis totais aceitáveis conforme o tipo de água.

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

^a substâncias que reagem com 4-aminoantipirina

Fonte: Adaptado de Rodrigues *et al.* (2010)

Enquanto que a legislação estabelece um limite máximo para os fenóis totais de $3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ tanto para as águas doces como salobras, as águas que não são tratadas e que não podem ser destinadas nem para o consumo humano nem para uso direto, apresentam como requisito estabelecido pela legislação um teor máximo que varia entre 10 a $60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (RODRIGUES *et al.*, 2010).

As águas residuais das refinarias de petróleo são submetidas aos seguintes tipos de tratamentos sucessivos: pré-tratamento nas próprias refinarias, tratamento físico, tratamento químico, tratamento biológico e tratamento de clarificação ou afinação (DIYA'UDDEEN *et al.*, 2011).

Há duas etapas básicas de tratamento nas refinarias de petróleo. A primeira etapa consiste em tratamentos mecânicos e físico-químicos, seguido por um tratamento do efluente primário, pré-tratado. A Tabela 8 apresenta um esquema

simplificado dos processos de tratamento adotados para efluentes de refinarias de petróleo bem como o que se pretende com cada um dos processos implementados.

Tabela 8: Esquema da sequência do tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo.

Tratamentos	Objetivos
Separador de água e óleo	Separar água e óleo
Equalização	Redução da carga orgânica; Sal
Coagulação/Floculação	Redução da carga orgânica; Turbidez
Flotação por ar dissolvido	Redução de sólidos suspensos e dissolvidos
Adsorção/Biológico	Redução dos poluentes orgânicos

Fonte: DIYA'UDDEEN *et al.*, 2011.

Os componentes heterogêneos do efluente, ou seja, sólidos suspensos (SS), líquidos imiscíveis, substâncias coloidais (ou dispersões), são reduzidos de forma significativa. Isto é conseguido mecanicamente, pela força da gravidade, em separadores API ou tanques de separação (RENAULT *et al.*, 2009).

Sem o tratamento primário a presença de sais, sulfuretos e dispersões em excesso, podem inibir o funcionamento biológico, dificultando também ou danificando o equipamento durante a fase anterior (DEMIRCI *et al.*, 1997; ALTAS e BÜYÜKGÜNGÖR, 2008; RENAULT *et al.*, 2009).

A etapa mecânica é seguida pela etapa física, na qual a concentração de metais pesados é diminuída e os sólidos de pequenas dimensões em suspensão são ainda mais reduzidos. Esta redução corresponde à aglomeração em partículas de grandes dimensões facilitando a remoção, por filtração, sedimentação ou floculação. O objetivo desta etapa é reduzir o nível de contaminação de efluentes para os limites permitidos para descarga de efluentes em corpos d'água (EL-NAAS *et al.*, 2009b).

Para a remoção de muitos compostos orgânicos, geralmente a técnica mais utilizada é a biorremediação. Embora os sistemas biológicos sejam capazes de remover muitos dos compostos orgânicos dissolvidos, os componentes recalcitrantes não são adequadamente eliminados. Efluentes de petróleo contêm um elevado número de compostos refratários (CHAVAN e MUKHERJI, 2008) e, portanto, degradá-los completamente através de meios biológicos se torna uma prática difícil (FRATILA-APACHITEI *et al.*, 2001; MA *et al.*, 2009).

Shokrollahzadeh *et al.* (2008) investigaram a incapacidade de um sistema de lodo ativado degradar contaminantes recalcitrantes. Um resultado importante da

pesquisa foi a isolamento de 67 espécies de bactérias aeróbias que poderiam ser usadas na maioria dos tipos de biorremediação, devido à sua excelente atividade diversificada. Esta abordagem também foi adotada por Zhao *et al.* (2007), que usaram bactérias para degradar efluentes de refinaria de petróleo. No mesmo trabalho referem-se os principais inconvenientes do processo de biorremediação, destacando-se a irreprodutibilidade uma vez que a atividade das espécies bacterianas depende de diversas variáveis como por exemplo: as propriedades químicas e concentração dos poluentes, atividade e a sobrevivência das bacterianas inoculadas.

O forte potencial de tratamentos terciários chamados processos oxidativos avançados (POAs) para tratamento de águas residuais é atualmente universalmente reconhecido, e muitos pesquisadores estão dedicados ao desenvolvimento desses processos (MALATO e BLANCO 2004; FRANCH *et al.*, 2004; MERAYO *et al.*, 2013; MEHRJOUEI *et al.*, 2013; HOMLOK *et al.*, 2013). Apesar de fazer uso de diferentes sistemas de reação, os processos de oxidação avançados são caracterizados por uma produção de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$). Estes radicais podem destruir qualquer contaminante orgânico presente na água, podendo degradar poluentes que não são passíveis de tratamento biológico, os quais são caracterizados por uma elevada estabilidade química e por ser difícil a sua completa mineralização (ANDREOZZI *et al.* 1999; ANTONOPOULOU *et al.*, 2014).

2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

O tratamento e desinfecção da água através da utilização de oxidantes fortes começou a ser desenvolvido em 1973, esses processos receberam a denominação de “Tecnologia de Oxidação Avançada” (CRISTINO, 2006).

Nos últimos anos, os POAs vêm sendo utilizados como uma alternativa eficaz na mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos. Eles são capazes de converter poluentes em espécies químicas inócuas (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; KARCI *et al.*, 2013; AUDENAERT *et al.*, 2013).

O termo POA é usado para definir o processo em que radicais hidroxilas são gerados para atuar como agentes oxidantes químicos. Esses radicais possuem um potencial de oxidação de $E^\circ=2,8\text{V}$, e são capazes de oxidar compostos orgânicos por remoção de hidrogênio, desencadeando uma série de reações de degradação

oxidativa que podem conduzir à completa mineralização do contaminante (NOGUEIRA *et al.*, 2007; KHUE *et al.*, 2013).

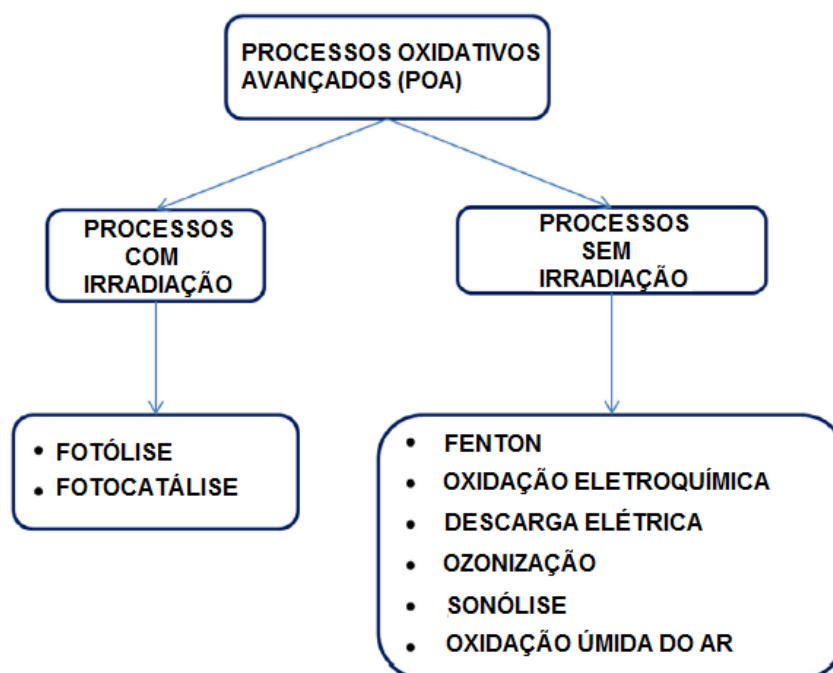
São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou até adsorvidos numa matriz sólida (PRIMO *et al.*, 2007; MUHAMMAD *et al.*, 2012; SAPUTRA *et al.*, 2013).

Os POAs podem ser classificados em dois grandes grupos: os que envolvem reações homogêneas, utilizando agentes oxidantes (H_2O_2 , O_3) e/ou irradiação, sendo a maior parte das vezes usados em conjugação, e os que empregam reações heterogêneas, utilizando catalisadores e/ou irradiação, como exemplo o UV/ TiO_2 (KLAMERTH *et al.*, 2010; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Nos POAs, os compostos H_2O_2 , O_3 ou O_2 são os mais utilizados como oxidantes e a combinação dos sistemas $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ são considerados, por alguns autores, como os mais promissores para a remediação de águas contaminadas. Estes sistemas, como já foi referido, envolvem a geração de radicais hidroxila os quais são extremamente reativos pois atacam as moléculas orgânicas pela substituição do átomo de hidrogênio ou pela adição de O_2 , levando a formação de dióxido de carbono e água (SCHRANK, 2003; ARSLAN-ALATON *et al.*, 2009).

A Figura 7 mostra um diagrama representativo da classificação dos diversos processos POAs.

Figura 7: Tipos de processos oxidativos avançados (POAs)



Fonte: Adaptado de Hisaindee *et al.* (2013).

A grande vantagem dos POAs é que, durante o processo de tratamento os poluentes são totalmente destruídos e não apenas transferidos de uma fase para outra como ocorre em alguns tratamentos convencionais. Isto faz com que possam ser considerados uma alternativa eficiente para o tratamento de efluentes (FERREIRA e DANIEL, 2004; TROVÓ *et al.*, 2009; SOUZA *et al.*, 2013; AGULLO-BRACELÓ *et al.*, 2013).

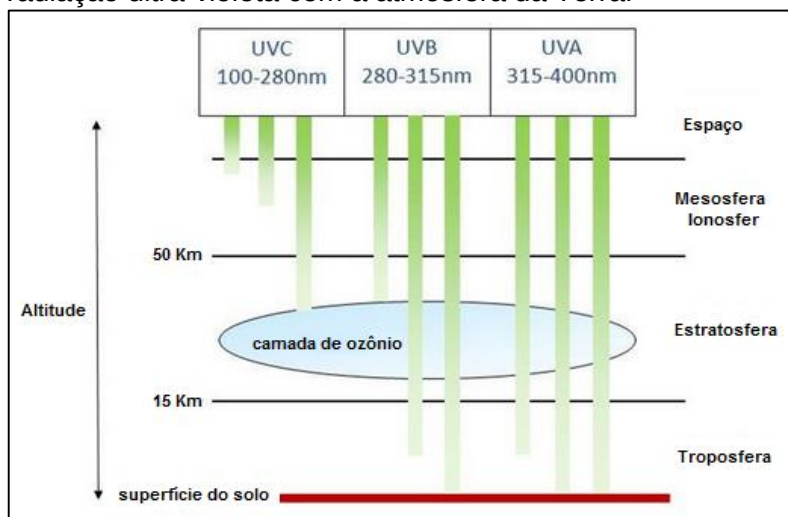
2.5.1 Fotocatálise homogênea

2.5.1.1 Radiação UV (Fotólise)

A radiação ultravioleta (UV) pode degradar compostos orgânicos por fotólise direta de alguns compostos devido à fotolabilidade, como consequência da adsorção de luz. Além disso, em estudos fotocatalíticos, é importante conhecermos a extensão da fotólise no processo, a fim de controlar esse tipo de interferência e avaliar a eficácia do catalisador (DANTAS *et al.*, 2010).

A radiação ultravioleta (UV) pode ser dividida em intervalos espectrais, do tipo A, B e C caracterizados cada um deles por intervalos de comprimento de onda entre 315 a 400 nm, 280 a 315 nm e menor que 280 nm, respectivamente, de acordo com a Figura 8 (DIAS, 2013).

Figura 8: Diagrama esquemático mostrando a interação da radiação ultra-violeta com a atmosfera da Terra.



Fonte: <http://app2.nea.gov.sg/training-knowledge-hub/weather-climate/uvradiation-uvindex>. Acesso em Outubro de 2014.

Para remediação e desinfecção de águas, as bandas utilizadas são as do tipo A (365nm), sendo reconhecida como luz negra, e do tipo C (245nm), obtidas pelas lâmpadas germicidas (DEZOTTI, 2003).

A radiação UV pode ser aplicada com sucesso para remover contaminantes aromáticos, tais como fenóis. Deve notar-se, contudo, que a radiação UV por si só não pode ser utilizado como um procedimento eficiente para a mineralização total dos produtos orgânicos, mas pode ser usada como um modo complementar da degradação dos mesmos com sistemas oxidativos avançados. Nestes últimos a radiação UV é associada com a utilização do peróxido de hidrogênio, ozônio ou mesmo com processos de catálise homogênea ou heterogênea ou fotocatalise (LAZAROVA *et al.*, 2004; HIJNEN *et al.*, 2006; ALAPI e DOMBI, 2007; BAYDUM, 2012).

2.5.1.2 Sistema combinado de H_2O_2 /UV

O H_2O_2 , por ser um oxidante muito reativo, é muito utilizado em processos de degradação de compostos recalcitrantes e elimina a coloração persistente de efluentes, pós tratamento biológico. Entretanto, o emprego do H_2O_2 combinado com a radiação UV gera radicais hidroxilas como se representa na Equação 1, que é uns dos agentes químicos com maior poder de oxidação (BRITO e SILVA, 2012).



O potencial de oxidação do radical hidroxila ($E_0=+2,80$ V) é mais elevado que o potencial do peróxido de hidrogênio molecular ($E_0=+1,78$ V) (SCHRANK *et al.*, 2005).

Uma grande vantagem do processo H_2O_2 /UV é de não necessitar adicionar sais (catalisadores) durante o tratamento, excluindo assim etapas posteriores de separação de sólidos. Entretanto, o H_2O_2 por ser incolor, não absorve luz visível, absorve pouca radiação UV com comprimento de onda acima de 280nm. Por isso, para que ocorra a ativação do H_2O_2 , nomeadamente a sua fissão homolítica, é necessário uma radiação mais forte que gere mais radicais hidroxila (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; PARSONS, 2004; LIMA *et al.*, 2009).

2.5.1.3. Sistema Fenton e foto-Fenton

O método de degradação de contaminantes chamado Fenton é uma oxidação baseada na reação de Fenton (peróxido de hidrogênio e sal de ferro) (HERMOSILLA *et al.*, 2009; EBRAHIEM *et al.*, 2013) que consiste na formação de espécies oxidantes capazes de degradar contaminantes presentes em águas residuais. Esta técnica foi empregada no tratamento tanto de compostos orgânicos quanto inorgânicos, à escala laboratorial usando-se amostras de efluentes reais (BIGDA, 1996 apud NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Quando um reator de Fenton é irradiado por uma fonte de luz, com a finalidade de melhorar a formação de radicais hidroxilas, este processo é chamado de foto-Fenton. Nas Equações 2 a 4 representam-se as diferentes etapas químicas que ocorrem ao longo do processo de remediação (TORRADES e GARCÍA-MONTAÑO, 2014).



Como está indicado, o método de Fenton é baseado na reação entre íons de ferro e peróxido de hidrogênio sendo os produtos desta reação os radicais hidroxilas e os íons ferrosos (IONNOU *et al.*, 2013; TORRADES *et al.*, 2014).

Quando o sistema é irradiado e o processo foto-Fenton ocorre, sucede uma nova série de reações adicionais como são mostradas nas Equações 5-7 (RODRIGUES *et al.*, 2007; IONNOU *et al.*, 2013).



Durante as reações de foto-Fenton, tanto o H_2O_2 quanto o HO_2^- podem absorver radiação UV no comprimento de onda de 254 nm e posteriormente formar radicais que serão muito importantes para a destruição de contaminantes orgânicos. Depois da formação de radicais hidroxilas, estes reagem rapidamente com contaminantes orgânicos (TRAPIDO *et al.*, 1997). Primeiramente, a partir da cadeia radicalar, onde os radicais formam produtos alcoólicos ou ácidos, dependendo se eles reagem com peróxido de hidrogênio ou com oxigênio (Equações 8-12) (BRITO e SILVA, 2012).





2.5.1.4 Fatores condicionantes da reação

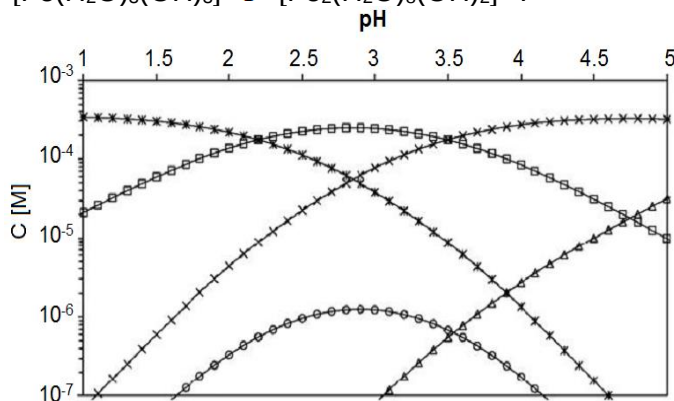
- Influência do pH

Estudos apontam o pH como um fator determinante na eficiência da reação. O processo foto-Fenton é catalisado por íons ferrosos que são hidrolisados formando hidróxidos insolúveis. Portanto, o pH da solução condiciona a velocidade de degradação dos compostos orgânicos. Em valores de pH superiores a 6 há uma baixa eficiência na reação que se deve à transição dos íons Fe^{2+} hidratados para outras espécies como $Fe(OH)_3$ e $Fe(OH)_4^-$ (SCHEUNEMANN, 2005; BAUTITZ, 2010; ORTEGA-GOMÉZ *et al.*, 2014). Estas espécies decompõem cataliticamente o peróxido de hidrogênio em oxigênio e água, impedindo a formação de radicais hidroxila (PÉREZ *et al.*, 2002).

Valores de pH menores que 2,5 diminuem a velocidade de degradação do contaminante, pois altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxilas (NOGUEIRA *et al.*, 2007; DIAS, 2013).

O pH considerado ótimo para as reações de foto-Fenton é cerca de 3, pois, nestas condições, e de acordo com o que se representa na Figura 9, a espécie mais reativa de $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ está presente em maior concentração (BOKARE e CHOI, 2014).

Figura 9: Espécies férricas em dissolução aquosa em diferentes pH a uma concentração de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 20°C .
 $\times$ $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ $\times$ $[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+$ $\square$ $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ $\triangle$ $[Fe(H_2O)_3(OH)_3]$ $\circ$ $[Fe_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}$.



Fonte: Nogueira *et al.*, 2007.

- Influência da temperatura

A taxa de oxidação aumenta com o aumento da temperatura, com efeitos mais pronunciados a temperaturas abaixo de 20°C. No entanto, não é conveniente tratar o efluente à temperaturas superiores a 40-50°C, uma vez que, a estas temperaturas ocorre a decomposição do peróxido de hidrogênio em oxigênio e água. Trabalhos anteriores indicam que as temperaturas de operação ótimas se situam entre 20 e 30°C sendo esta última considerada a mais eficiente (NESHEIWAT e SWANSON, 2000; MUSTAFA *et al.*, 2013).

- Influência da concentração dos íons ferrosos

A concentração de ferro, especialmente dos cátions ferrosos influencia o processo de catálise, fazendo alterar a taxa de remoção dos contaminantes. Contudo existe uma concentração ótima acima da qual não se regista qualquer efeito positivo já que o excesso deste catalisador provoca turvação no meio de remoção, reduzindo a quantidade de foto-energia que será transferida. Outrossim, para elevadas concentrações deste metal há formação de subprodutos que provocam interferência no processo. Estudos anteriores mostraram que existe uma relação mássica ideal de $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:5$ para a qual as taxas de remoção são máximas (SANZ *et al.*, 2003).

- Influência da concentração de peróxido de hidrogênio

Também a presença e concentração de H_2O_2 pode condicionar o processo de decomposição. Valores em excesso deste oxidante originam radicais hidroxila livres em excesso e conseqüentemente radicais hidroperoxila ($\bullet\text{O}_2\text{H}$) que não contribuem para a degradação dos compostos orgânicos (equação 13) (PARK *et al.*, 2006).



Adicionalmente, podem ainda ocorrer reações em série, de consumo de radicais, que eventualmente reduzem a capacidade oxidativa como apresentado uma vez que o resultado final da reação se traduz na produção apenas de H_2O e O_2 como se representa na equação 14:



2.5.2 Fotocatálise heterogênea

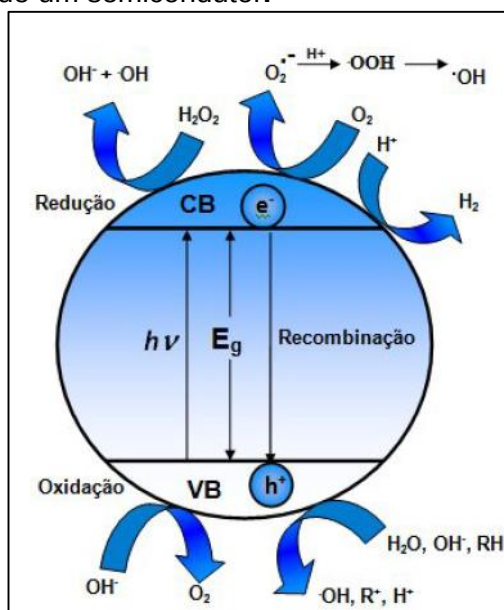
2.5.2.1 Uso do TiO_2

A fotocatalise heterogênea é uma técnica promissora para a remediação e limpeza do meio ambiente. Nas últimas três décadas várias pesquisas nesta área têm sido realizadas no sentido de se desenvolverem métodos eficazes para a purificação do ar e para o tratamento de águas residuárias (BAYARRI *et al.*, 2008; PALOMINOS *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2012).

Este tipo de processos são baseados na absorção da radiação por parte de uma espécie fotossensível, que nesse caso, é o catalisador. Ocorre quando um semicondutor do tipo calcogênico (óxidos como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , etc., ou sulfurosos como CdS , ZnS) é sensibilizado com fótons para os quais a energia é igual ou superior à energia de separação entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC).

A Figura 10 apresenta sucintamente o mecanismo de fotoativação de um semicondutor quando exposto à luz.

Figura 10: Mecanismo de fotoativação de um semicondutor.



Fonte: Machado *et al.* (2012).

Após exposição à luz, esses semicondutores absorvem a energia desses fótons, criando-se, no seio do catalisador pares de elétrons (e^-) e lacunas (h^+). Este processo de geração de um par de elétron-lacuna (e^-/h^+) é chamada de energia de *Bandgap* (E_g) (HUANG *et al.*, 2008; EMELINE *et al.*, 2009).

Quando por exemplo, o fotocatalisador é TiO_2 e é iluminado pela luz ($\lambda < 380$ nm), na presença de água contendo oxigênio dissolvido e compostos orgânicos, ocorre a fotodegradação dos compostos orgânicos. O primeiro passo na fotodegradação é certamente a geração de elétrons e lacunas dentro da partícula de TiO_2 formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisarem as reações químicas, oxidando os compostos orgânicos a CO_2 e H_2O , além de reduzir os metais dissolvidos e/ou outras espécies presentes (VALENTE *et al.*, 2005 e ZHANG *et al.*, 2009).

O mecanismo reacional desse catalisador é representado nas equações 15 a 17 (TEIXEIRA e JARDIM, 2004):



Na Tabela 9 indicam-se alguns calcogenídeos metálicos que podem ser usados como catalisadores, com suas respectivas energias de salto de banda (eV) e o correspondente comprimento de onda (λ)

Tabela 9: Alguns compostos de semicondutores

Compostos	E (eV)	λ (nm)	Compostos	E (eV)	λ (nm)
BaTiO ₃	3,3	375	SnO ₂	3,9	318
CdO	2,1	590	SrTiO ₃	3,4	365
CdS	2,5	497	TiO ₂	3,2	387
CdSe	1,7	730	WO ₃	2,8	443
Fe ₂ O ₃	2,2	565	ZnO	3,2	390
GaAs	1,4	887	ZnS	3,7	336
GaP	2,3	540			

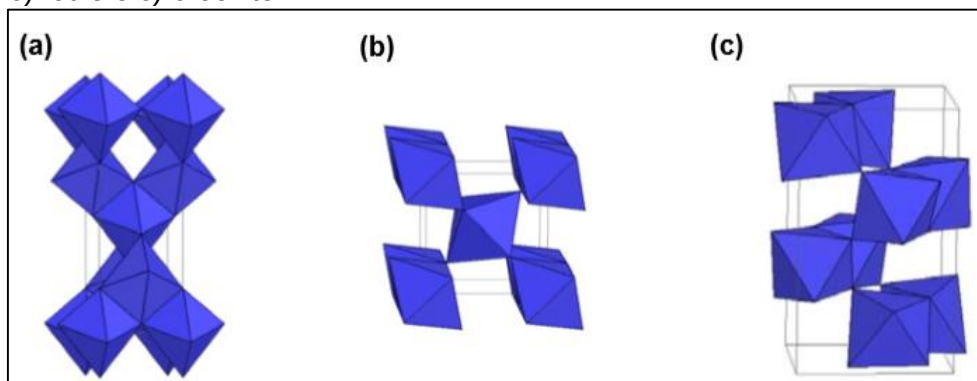
Fonte: Vazquez (2002).

Em particular, o dióxido de titânio (TiO_2) destaca-se por reunir as seguintes características: é muito abundante na natureza, apresenta baixa toxicidade, boa estabilidade química numa ampla faixa de pH, fotosensibilidade, fotoestabilidade,

insolubilidade em água e possibilidade de ativação pela luz solar (OLIVEIRA *et al.*, 2012; DEVI *et al.*, 2012).

O TiO_2 possui três formas alotrópicas: o rutilo, a anatase e a brookite, sendo as duas primeiras as mais comuns. A anatase possui um hiato de bandas de aproximadamente 3,2 eV a que corresponde uma absorção óptica de 388nm, permitindo, como alternativa, a utilização de luz solar como fonte de radiação. Para o rutilo, os valores são de 3,0 eV e 413nm, respectivamente (FERREIRA e DANIEL, 2004). Estas duas fases possuem formas cristalográficas distintas: cristais piramidais e em forma de agulha, respectivamente, para a anatase e para o rutilo. A Figura 11 demonstra as estruturas cristalinas das formas alotrópicas do TiO_2 .

Figura 11: Estruturas cristalinas das formas alotrópicas do TiO_2 : a) anatase; b) rutilo e c) brookite.



Fonte: SILVA, 2008.

O TiO_2 é um dos compostos mais utilizados na fotocatalise heterogênea, composto geralmente por 70% anatase e 30% rutilo. A sua ampla utilização deve-se ao fato de possuir alta fotoatividade uma vez que a sua área superficial é elevada (50 m^2/g), possuir tamanho de partícula muito pequeno (30 nm) e complexa microestrutura cristalina resultante do método de preparação que promove melhor separação de carga inibindo a recombinação (MORO *et al.*, 2012).

A sua utilização como fotocatalisador tem sido bastante reportado na literatura, apresentando-se na Tabela 10 alguns estudos envolvendo o uso de TiO_2/UV .

Tabela 10: Resumo de alguns trabalhos publicados nos quais o sistema TiO_2/UV tem sido utilizado

TRABALHOS	AUTORES
Phenol destruction by photocatalysis on TiO_2 : an attempt to solve the reaction mechanism.	Sobczynski <i>et al.</i> (2004)
Degradation of phenol by nanomaterials TiO_2 in wastewater.	Guo <i>et al.</i> (2006)
TiO_2 - photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds	Peiro <i>et al.</i> (2001)
Immobilization of TiO_2 with cement: photocatalytic degradation of phenol and its kinetics studies	Sopyan <i>et al.</i> (2011)
Photocatalytic activity of OH radical formation on TiO_2 in the relation to crystallinity	Tryba <i>et al.</i> (2007)
Photocatalytic degradation of chlorophenols on TiO_2 -325mesh and TiO_2 -P25. An extended kinetic study of photodegradation under competitive conditions	Pino e Encinas (2012)
Photocatalytic degradation of atenolol in aqueous titanium dioxide suspensions: Kinetics, intermediates and degradation pathways	Ji <i>et al.</i> (2013)
Influence of supports on photocatalytic degradation of phenol and 4-chlorophenol in aqueous suspensions of titanium dioxide	Naeem e Ouyang <i>et al.</i> (2013)

O fotocatalisador pode ser utilizado no reator de duas formas: em suspensão ou imobilizado. Na forma de suspensão e em comparação com a forma imobilizada tem como vantagem uma grande área superficial disponível para a reação e elevando a eficiência no processo de transferência de massa no sistema (SILVA, 2007). Para se conseguir uma alta eficiência do catalisador em suspensão é necessário que as partículas de TiO_2 sejam pequenas, oferecendo uma elevada área superficial, sendo necessário uma filtração ou sedimentação para a separação do fotocatalisador e consequente recuperação (SILVA, 2007).

2.5.2.2 Uso do BiPO_4

Entre os fotocatalisadores comuns, tem sido dada mais atenção ao TiO_2 devido à sua capacidade de degradar por completo poluentes orgânicos recalcitrantes como supracitado no item anterior (ZHU *et al.*, 2012).

No entanto, pesquisadores afirmam que a atividade fotocatalítica do TiO_2 não é suficientemente elevada para satisfazer a necessidade de usos industriais, devido a uma rápida recombinação entre elétrons e lacunas foto geradas, tornando o seu funcionamento economicamente pouco atrativo para aplicações industriais. Afim de superar estas desvantagens, a investigação tem-se dirigido no sentido de encontrar outros compostos com atividade fotocatalítica, nomeadamente outros compostos de óxidos metálicos e compósitos de semicondutores de óxido de metal (KUDO e MISEKI, 2009; BO HU *et al.*, 2010; LEGHARI *et al.*, 2011). Contudo, apesar das pesquisas nesta área poucos trabalhos têm mostrado a existência de fotocatalisadores eficientes, com alta atividade fotocatalítica (em comparação com o TiO_2 comercial, P25), boa estabilidade e baixo custo.

Os compostos de sais de ácido oxi-metalóide dopado como PO_4^{3-} , SO_4^{2-} têm sido referidos como alternativas, demonstrando que são eficazes para aumentar a atividade catalítica devido à forte capacidade de ligação com H_2O , alta energia negativa para extrair a lacuna para o interface, força eletrostática, e inércia química-redox para os elétrons e lacunas foto gerados (MOHAPATRA, *et al.*, 2006; ZHAO *et al.*, 2008; AMR *et al.*, 2013). Além disso, os sais de ácido oxi-metalóide são baratos e praticamente não tóxicos. Poucos estudos sobre estes fotocatalisadores têm sido relatados, e a principal espécie oxidativa ($\bullet\text{OH}$, ou h^+) no sal metalóide ainda não é clara (PAN e ZHU, 2010). Entre eles destaca-se o, fosfato de bismuto (BiPO_4).

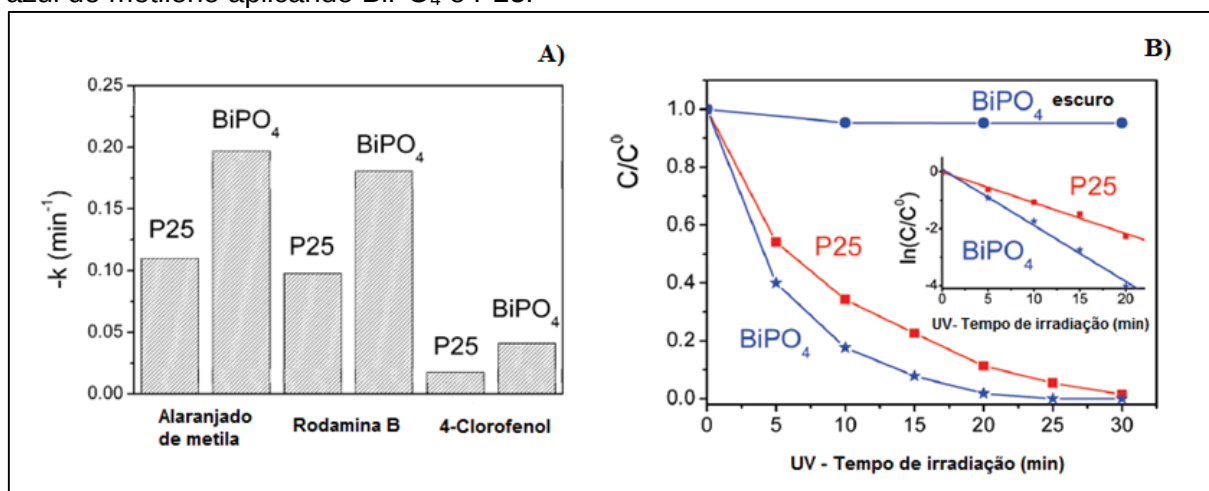
O BiPO_4 vem atraindo cada vez mais atenção dos pesquisadores, desde que o grupo de Zhu e seus colaboradores demonstraram que o BiPO_4 tem desempenho fotocatalítico superior, em comparação com o TiO_2 para a degradação do corante orgânico sob ação de luz ultravioleta (CHEN *et al.*, 2012).

Pan e Zhu (2010) fizeram um estudo comparativo da degradação de diferentes poluentes promovido por $\text{TiO}_2(\text{P25})$ e BiPO_4 como catalisadores, sendo os compostos investigados os seguintes: alaranjado de metila, rodamina B e 4-clorofenol. As concentrações e variedades dos três poluentes acima referidos é determinada, após

degradação, registrando o pico de absorção a 460 nm, 554 nm e 225 nm, respectivamente.

Representa-se na Figura 12A diagramas ilustrativos desse estudo comparativo verificando-se, por um lado uma grande seletividade em relação aos três compostos estudados e por outro uma maior extensão de degradação dos poluentes quando se usa o BiPO_4 em vez do TiO_2 (P25).

Figura 12: Seletividade na degradação fotocatalítica de alaranjado de metila, rodamina B, e 4-clorofenol na presença do TiO_2 (P25) e do BiPO_4 . B) Curvas de degradação fotocatalítica do azul de metileno aplicando BiPO_4 e P25.



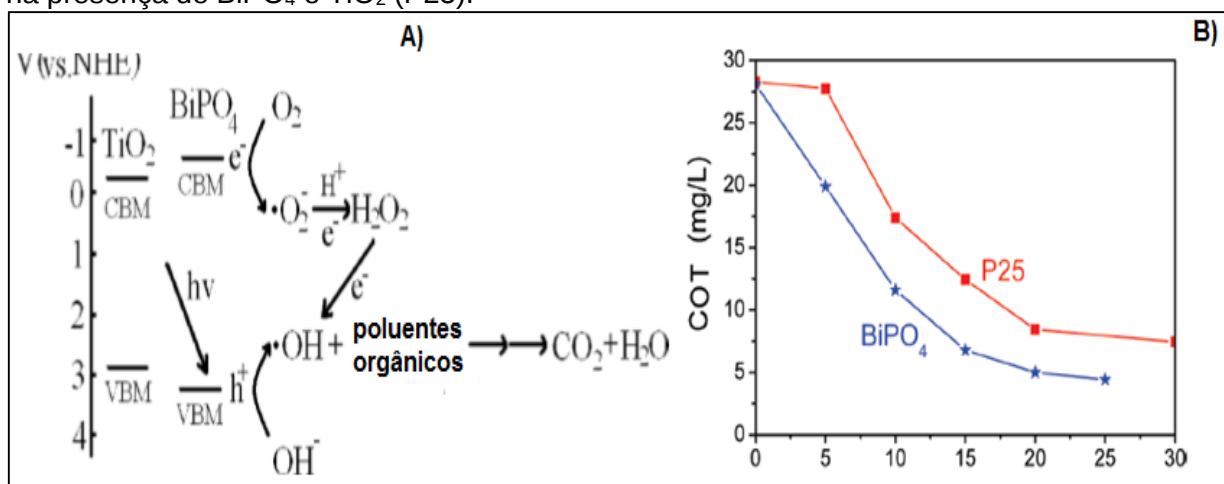
Fonte: Adaptado de Pan e Zhu (2010).

Utilizando os mesmos fotocatalisadores, os referidos autores avaliaram ainda o tempo de degradação do azul de metileno, empregando radiação ultravioleta, a baixa pressão e com potência de 11W. Para ambos os sistemas, registrou-se um decréscimo na concentração do composto mas, enquanto que para o BiPO_4 o composto se encontrava totalmente degradado ao fim de 20 minutos, o mesmo não acontecia com o TiO_2 (P25) para o qual, no mesmo tempo, deixava ainda cerca de 15% de azul de bromofenol para degradação (Figura 13 B). No mesmo estudo foi igualmente efetuada a reação com o catalisador mas na ausência de luz (escuro) verificando-se não haver degradação significativa do corante.

Analisando as reações de degradação supracitadas observaram-se cinéticas de pseudo-primeira ordem e os dados experimentais mostraram que as constantes de velocidade (k) eram $0,101 \text{ min}^{-1}$ e $0,197 \text{ min}^{-1}$ respectivamente para P25 e BiPO_4 (Figura 12B), concluindo então que a atividade fotocatalítica do BiPO_4 é praticamente duas vezes superior à da P25.

Não só o elevado potencial do fotogerados orifícios da banda de valência, mas também a separação de alta eficiência de pares de elétrons-lacuna para a produção de $\bullet\text{OH}$ radicais ativos. Estes radicais podem destruir diretamente a estrutura do anel do composto orgânico e depois convertê-lo em CO_2 por transferência eletrônica direta, ou inserção. Um possível mecanismo para a fotodegradação de poluentes orgânicos sobre BiPO_4 é proposto na Figura 13A.

Figura 13: A) Mecanismo proposto de degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos em BiPO_4 . B) Alterações no índice de COT durante a degradação fotocatalítica do azul de metileno na presença de BiPO_4 e TiO_2 (P25).



Fonte: Adaptado de Pan e Zhu (2010).

A degradação de fenol foi também estudada por Zhang *et al.* (2014), utilizando os fotocatalisadores referidos concluindo os autores que as taxas de mineralização do fenol eram superiores quando se usava o BiPO_4 em vez do TiO_2 . Em condições semelhantes, obtiveram taxas de mineralização de fenol (conversão do COT) de 95% e de 75% de, respectivamente, após 5 horas de reação fotocatalítica.

Além do BiPO_4 têm sido reportados na literatura outros materiais à base de bismuto com excelente eficiência fotocatalítica na decomposição de vários poluentes orgânicos. Dentre os compostos com estas características destacam-se: o vanadato de bismuto (BiVO_4) (OBREGÓN *et al.*, 2012), óxido cloreto, óxido brometo ou óxido iodeto de bismuto (BiOX , $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (HENLE *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2012; CHANG *et al.*, 2012), molibdato de bismuto (Bi_2MoO_6) (TIAN *et al.*, 2011), subcarbonato de bismuto ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) (ZHAO *et al.*, 2001; CAO *et al.*, 2011) e tungstato de bismuto (Bi_2WO_6) (HUANG *et al.*, 2010). Todos esses materiais apresentam morfologias e tamanhos específicos embora, até o momento, poucos trabalhos tratam

da melhoria das capacidades fotocatalíticas do composto original (BiPO_4) sob a forma de compósitos.

Na Tabela 11 referem-se contudo alguns trabalhos em que o semicondutor referido é usado após dopagem com outros materiais.

Tabela 11: Resumo de alguns trabalhos utilizando BiPO_4 dopado com outros compostos.

TRABALHOS	AUTORES
Photocatalytic degradation of carbamazepine by tailored BiPO_4 : efficiency, intermediates and pathway.	Xu <i>et al.</i> (2013)
Fluorine mediated photocatalytic activity of BiPO_4	Liu <i>et al.</i> (2014)
Influence de OH-related defests on the performances of BiPO_4 photocatalyst for the degradation of Rhodamine B	Pan <i>et al.</i> (2012)
Novel mesoporous g- C_3N_4 and BiPO_4 nanords hybrid architetures and their enhanced visible-light-driven photocatalytic performance Methyl Orange	Liu <i>et al.</i> (2014)
Microwave synthesis of BiPO_4 nanostructures and their morphology-dependent photocatalytic performance.	Li <i>et al.</i> (2011)
Highly improved visibled light photocatalytic activity of BiPO_4 through fabricating a novel p-n heterojunction $\text{BiOI}/\text{BiPO}_4$ nanocomposite	Cao <i>et al.</i> (2013)
Ag_3PO_4 quantum dot sensitized BiPO_4 . A novel p-n junction $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiPO}_4$ with enhanced visible-light photocatalytic activity.	Lin <i>et al.</i> (2013)
Synthesis of grapheme oxide- BiPO_4 composites with enhanced photocatalytic properties	Lv <i>et al.</i> (2013)

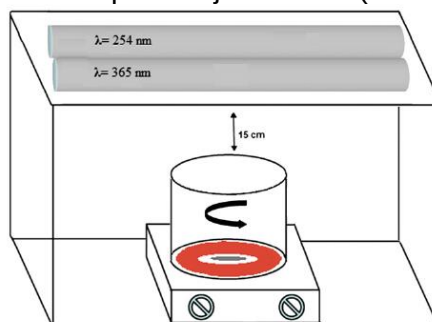
2.6 CONFIGURAÇÕES DOS REATORES

A degradação e mineralização de material orgânico utilizando POA tem sido objeto de diversos estudos usando-se diversas configurações de reatores e variadas técnicas de oxidação avançada.

Hadjltaief *et al.* (2014) observaram a degradação do fenol em um recipiente Pyrex de 250 mL aberto, colocado sobre um agitador magnético, aplicando 2 lâmpadas

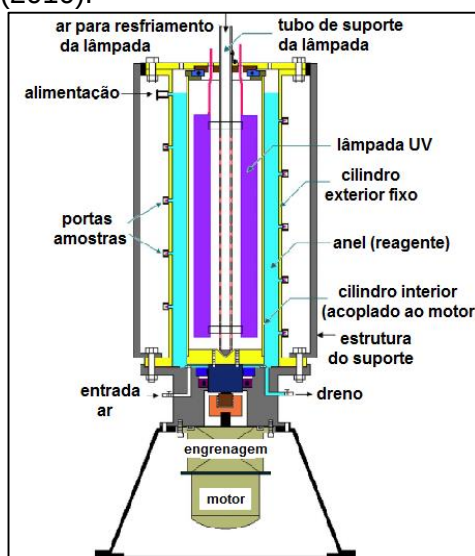
UV paralelas. Em todas as experiências em que foi utilizado o processo foto-Fenton, a distância entre a solução e a Fonte de UV foi mantida constante, a 15 cm: nestas condições, remoções de fenol de cerca de 100% foram conseguidas embora nada tenha sido mencionado em relação à remoção da matéria orgânica total. Um diagrama esquemático do experimento está apresentado na Figura 14.

Figura 14: Reator fotocatalítico utilizado por Hadjltaief *et al.* (2014).



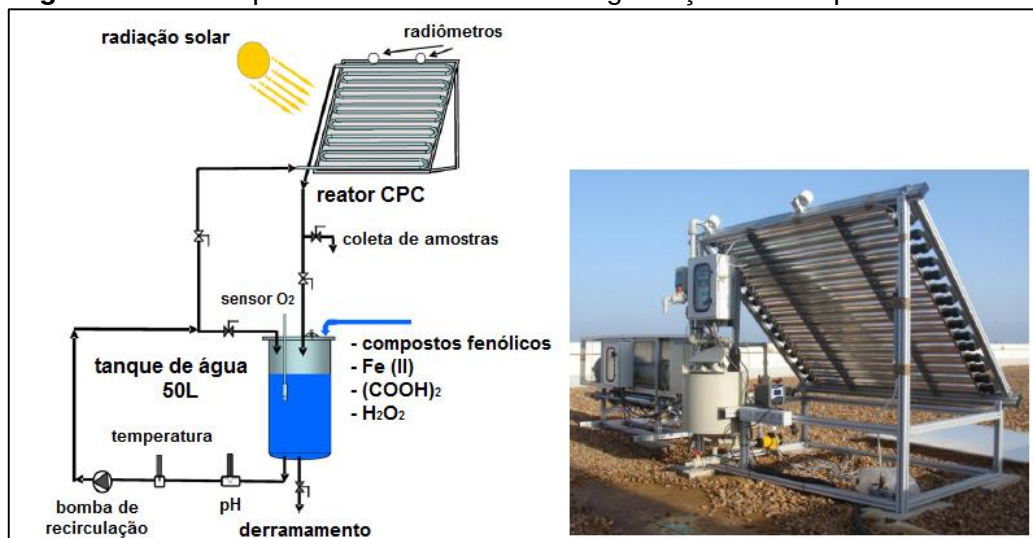
Subramanian e Kannan (2010) empregaram um reator constituído por dois cilindros de acrílico concêntricos com volume de 7,6 litros com utilização de quatro lâmpadas UV, de 30 W de potência cada (Figura 15). O calor liberado pelas lâmpadas foi levado por bombeamento de ar através das aberturas do reator. Neste estudo combinou-se a utilização de TiO_2 e O_3 atingindo-se na degradação do fenol até cerca de 70% .

Figura 15: Reator anular de rotação utilizado por Subramanian e Kanna (2010).



Monteagudo *et al.* (2010) testaram um reator coletor solar, parabólico composto (CPC) em conjunto com um reator UV-A/C numa planta piloto, para degradar misturas de poluentes fenólicos (Figura 16). As taxas de conversão do COT foram de 94%.

Figura 16: Planta piloto CPC e UV-A/C na degradação de compostos fenólicos



Fonte: Monteagudo *et al.* (2010).

Yalfani *et al.* (2009) utilizaram um reator de vidro, de três bocas, com agitação de um volume de 100 mL, à temperatura ambiente. A faixa de pH estudada foi entre 3-3,5, a concentração de íons Fe^{2+} foi de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e a de H_2O_2 foi de $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e o tempo de reação de 6 horas. Um catalisador de paládio suportado em alumina foi utilizada para substituir Fe^{2+} . A degradação completa de fenol foi obtida num período de 6 h atingindo-se no mesmo tempo cerca de 60% de mineralização.

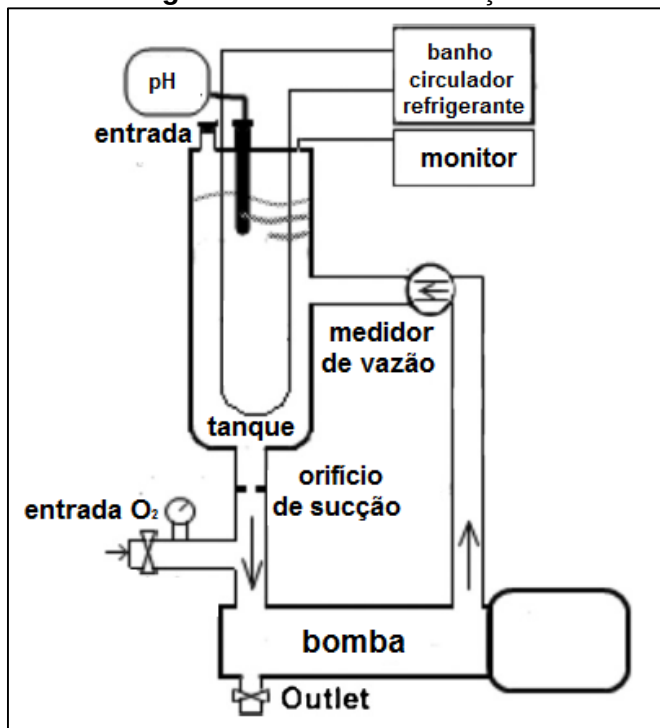
Em 2010, Jiang e seus colaboradores utilizaram um reator de vidro de 1000 mL, na presença de O_2 à temperatura ambiente. Foram estudadas diferentes faixas de concentração de H_2O_2 , Fe^{2+} e diferentes de pH, observando-se que processo Fenton proporcionava uma melhor eficiência na degradação de fenol utilizando baixas concentrações de Fe^{2+} num pH entre 2,8 a 3,8.

Martinez *et al.* (2005) aplicaram um reator cilíndrico de vidro pirex, contendo 1 L de solução aquosa de fenol, utilizando, como fonte de radiação, uma lâmpada de mercúrio de média pressão de 150W. A reação foi mantida a uma temperatura de 25 °C e a um pH de 5,5. O catalisador utilizado foi o ferro, contendo SBA-15 (partícula de hematita cristalina). Este tipo de catalisador foi considerado promissor para o tratamento de compostos fenólicos, podendo originar uma degradação total de fenol e notável mineralização orgânica.

Lofrano *et al.* (2009) utilizaram um recipiente cilíndrico pirex de 300 mL de volume, preenchido com uma solução de 100 mL de catecol. Os processos aplicados na degradação do composto foram o Fenton e foto-Fenton. Todas as experiências foram realizadas à temperatura ambiente, aplicando lâmpada de 125W (foto-Fenton), e o pH mantido constante a 3. O sistema foi otimizado aplicando uma razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ de 600/ 500 (v/v) com pH 3, uma velocidade de rotação de 30 rpm e um tempo de reação correspondente a 30 min. Nestas condições foram obtidas taxas remoção de demanda química de oxigênio de 83% e de 98% quando se usavam os processos Fenton e foto-Fenton, respectivamente.

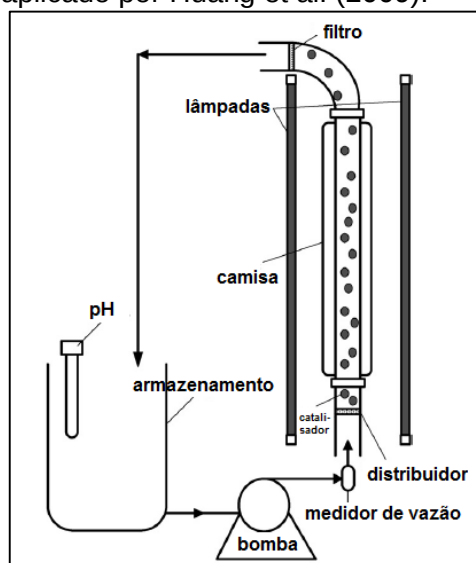
Wu *et al.* (2011) usaram um reator de sucção (Figura 17) com o qual alcançaram degradação de 80% do fenol, em 29 minutos, com borbulhamento de ozônio.

Figura 17: Reator de sucção



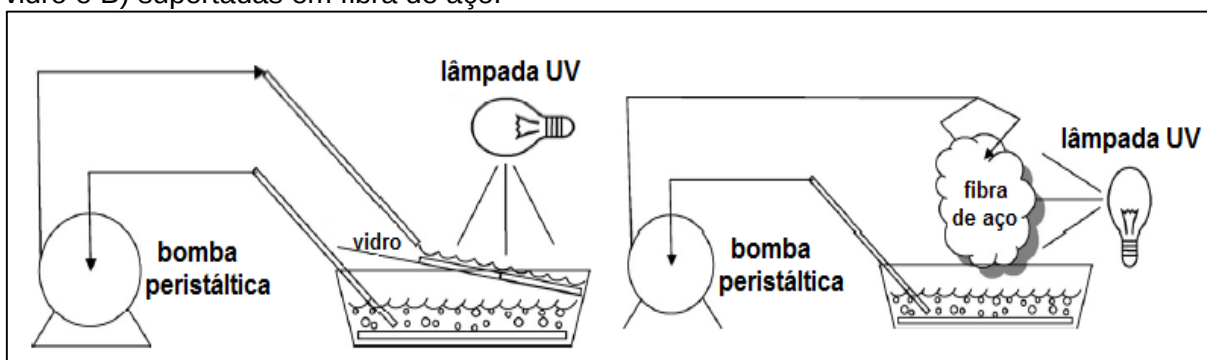
Huang *et al.* (2009) com um reator de leito fluidizado (Figura 18) utilizando como catalisador o óxido de ferro ativado em suspensão, conjuntamente com o H_2O_2 e aplicando uma lâmpada UV como fonte de radiação estudaram igualmente o processo de degradação. Nestes experimentos obtiveram cerca de 96% de remoção do COT, após 180 minutos.

Figura 18: Reator de leito fluidizado aplicado por Huang et al. (2009).



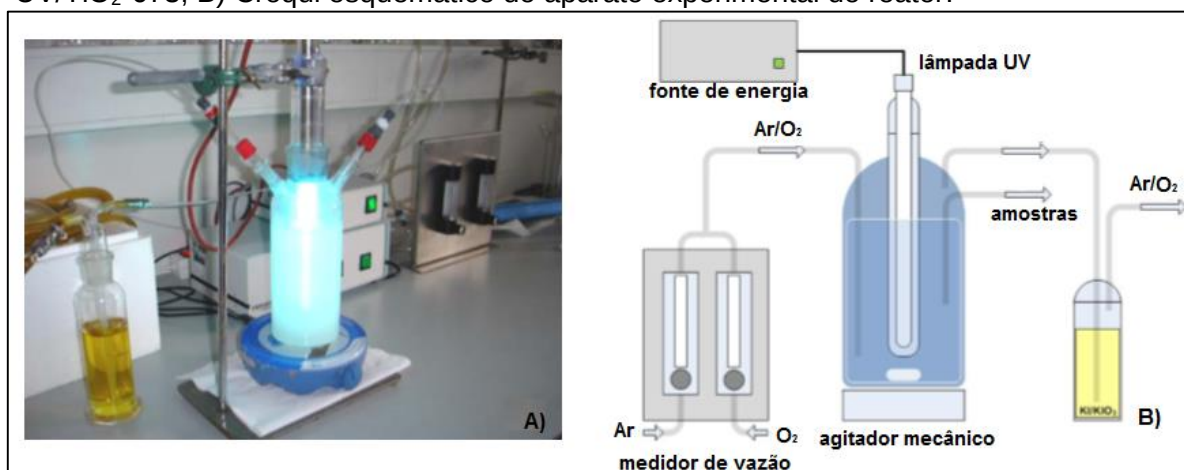
Hosseini *et al.* (2007) estudaram a degradação de fenol através de fotocatalise, em reatores com nanopartículas de TiO_2 suportadas em placas de vidro e em fibras de aço (Figura 19). Os resultados obtidos foram de 92,2% e 73,2% de conversão do fenol, respectivamente, em cada reator. Em ambos os casos foram aplicadas lâmpadas de 125 W, durante 240 minutos.

Figura 19: Reatores com catalisador (nanopartículas de TiO_2) A) suportadas em placas de vidro e B) suportadas em fibra de aço.



Silva (2008) utilizou, para a degradação do fenol, o sistema catalisador de UV/ TiO_2 -673, num reator com uma lâmpada de UV acoplada axialmente a um tubo de imersão de quartzo (Figura 20). Com o sistema implementado obteve mineralizações de COT até 83%, após 4 horas de reação.

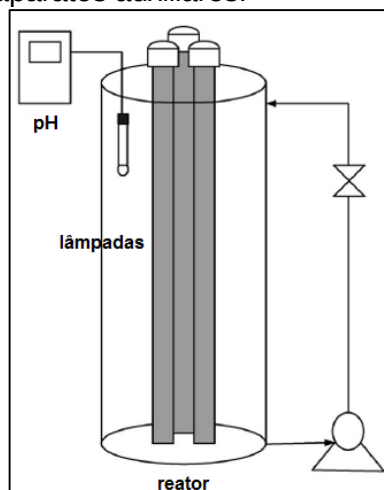
Figura 20: A) Reator estudado por Silva (2008) na degradação de fenol com sistema UV/TiO₂-673, B) Croqui esquemático do aparato experimental do reator.



Zazo *et al.* (2009) estudaram a degradação do fenol empregando o processo Fenton aplicando um do reator em vidro, com volume de 1L, à temperatura ambiente. Nas condições experimentais selecionadas, nomeadamente, 100 mg·L⁻¹ de Fe²⁺; 5000 mg·L⁻¹ de H₂O₂ tempo de reação de 4h obtiveram até 51% de remoção do COT.

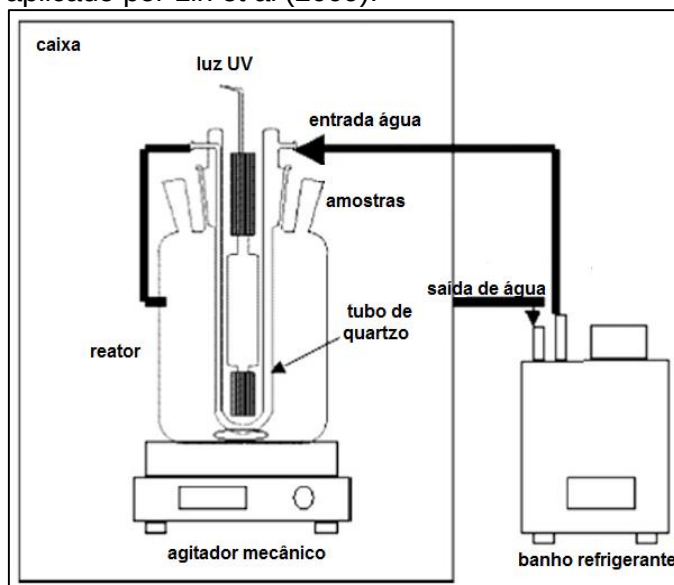
No trabalho proposto por Huang *et al.* (2010) o fenol foi degradado pelo processo de foto-Fenton, a pH 3, com 5 mg·L⁻¹ de Ferro e 1.080 mg·L⁻¹ de H₂O₂, utilizando 3 lâmpadas de UV (365 nm) (Figura 21). Nas condições referidas foram obtidas taxas de remoção do composto de cerca de 98%. Os resultados obtidos foram avaliados comparativamente utilizando outros sistemas, como por exemplo UV/H₂O₂ e Fenton, onde a degradação de fenol foi ineficiente chegando apenas a atingir-se taxas da ordem dos 25 % de remoção do fenol.

Figura 21: Reator experimental constituído de 3 lâmpadas UV e aparatos auxiliares.



Lin *et al.* (2011) empregaram, para a degradação do fenol, um fotoreator, contendo $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de TiO_2 (P25). O sistema de reação era constituído por uma célula cilíndrica de vidro Pyrex, com uma capacidade de 1L e aplicando uma lâmpada de mercúrio de alta pressão, de 400 W (Figura 22). Nestas condições, os autores obtiveram 90% de remoção do fenol num tempo de 180 minutos.

Figura 22: Diagrama esquemático do fotoreator aplicado por Lin *et al* (2009).



Zhang *et al.* (2014) avaliaram a degradação do fenol e mineralização do COT utilizando um reator de vidro cilíndrico Pyrex com a capacidade de 250 mL, aplicando uma lâmpada UV-C de 8W, colocada num tubo de quartzo imersa na célula de vidro de pirex. Foi empregado como catalisador o BiPO_4 e a reação foi realizada à temperatura de 30°C . Nas condições ótimas (pH 4, $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do catalisador e tempo de reação de 5 horas), resultaram degradações de remoção de 95% e 75% para fenol e COT respectivamente.

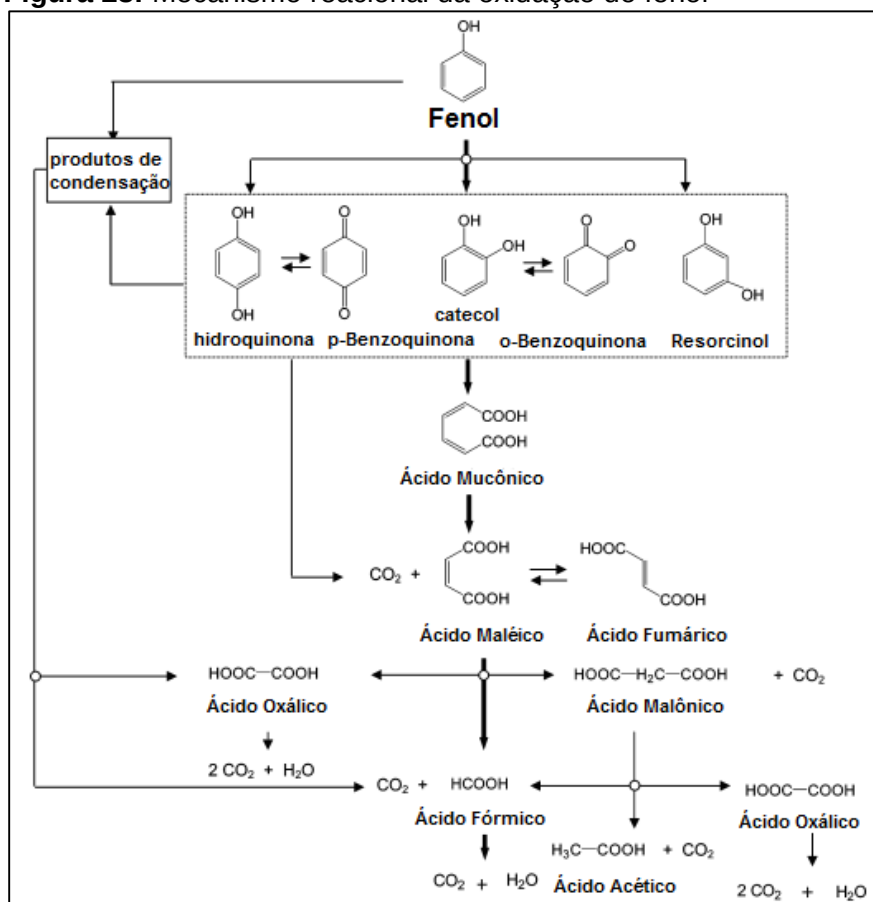
2.7 MECANISMOS DE OXIDAÇÃO DO FENOL

A aplicação de diferentes POAs na degradação do fenol tem sido bastante abordada na literatura, uma vez que o mesmo gera produtos intermediários altamente tóxicos. Como todos os processos catalíticos, a degradação do fenol se dá devido ao ataque do anel aromático pelo radical hidroxila. Diversos autores apresentam possíveis mecanismos de degradação de fenol e seus intermediários, baseados em

resultados experimentais. Porém, as evidências experimentais não permitem estabelecer o mecanismo correto. Com vista de elaborar um modelo reacional de degradação satisfatório é importante que se façam estudos analíticos adicionais, de identificação e quantificação dos produtos intermediários, bem como estudos de toxicidade (PRIMO *et al.*, 2007; SILVA, 2007; TAMBANI, 2011).

Segundo Zazo *et al.* (2005), a degradação do fenol pelo reagente de Fenton tem início com a hidroxilação do anel aromático, formando os dihidroxibenzenos. A ruptura do anel aromático do catecol leva à formação do ácido mucônico, o qual, é posteriormente oxidado a ácidos maléico e fumárico. O processo segue com a oxidação de todos os intermediários, formando-se o ácido fórmico e o ácido oxálico. Numa etapa posterior, o ácido fórmico e o ácido oxálico são oxidados a CO_2 e H_2O . O ácido oxálico possui um comportamento bem mais recalcitrante e pode permanecer em solução. A Figura 23 mostra o possível mecanismo reacional da degradação do fenol proposto por Zazo *et al.* (2005).

Figura 23: Mecanismo reacional da oxidação do fenol

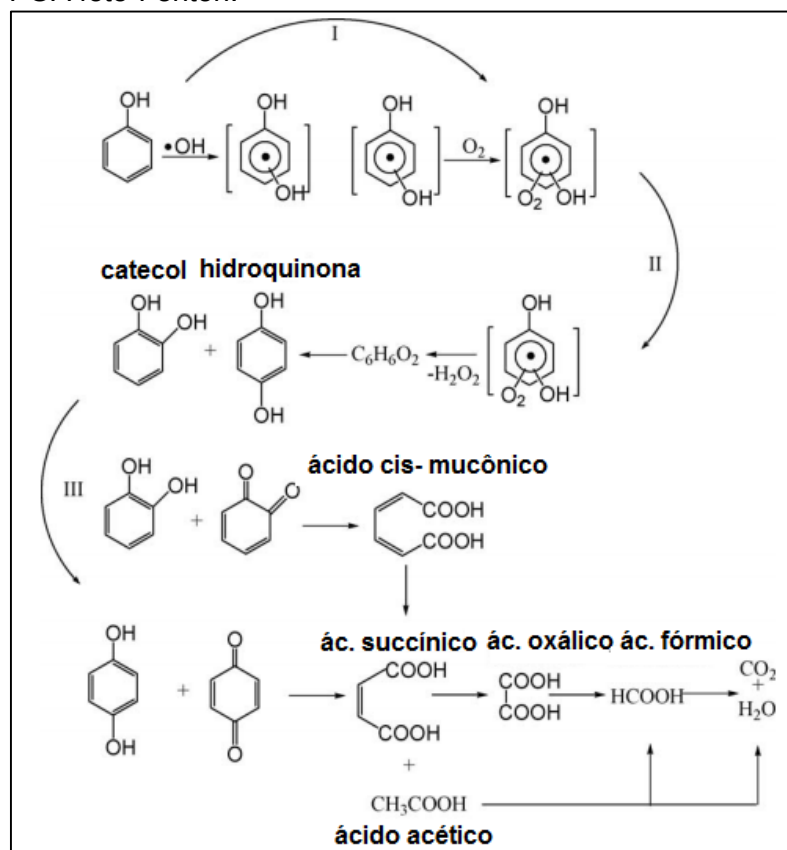


Fonte: Adaptado de Zazo *et al.* (2005).

Na grande maioria dos casos, o mecanismo de degradação dos contaminantes orgânicos pelos POAs é bastante complexo, envolvendo diversos caminhos reacionais, o que dificulta a descrição fenomenológica do sistema. Esta dificuldade ainda é agravada quando se tem vários compostos no meio, como normalmente acontece em efluentes reais. Assim, a cinética completa de um ou mais componentes pode ser substituído pela taxa de remoção da carga orgânica total presente no meio, como citado por Bolton *et al.* (2001).

Huang *et al.* 2010 estudaram a degradação de fenol aplicando o processo foto-Fenton e a formação de seus intermediários, tendo sido detectada a presença de compostos como o catecol, a hidroquinona e os ácidos fórmico, acético, oxálico e succínico. Na Figura 24 representa-se o possível mecanismo de degradação do fenol proposto pelos autores.

Figura 24: Mecanismo da degradação do fenol aplicando POA foto-Fenton.



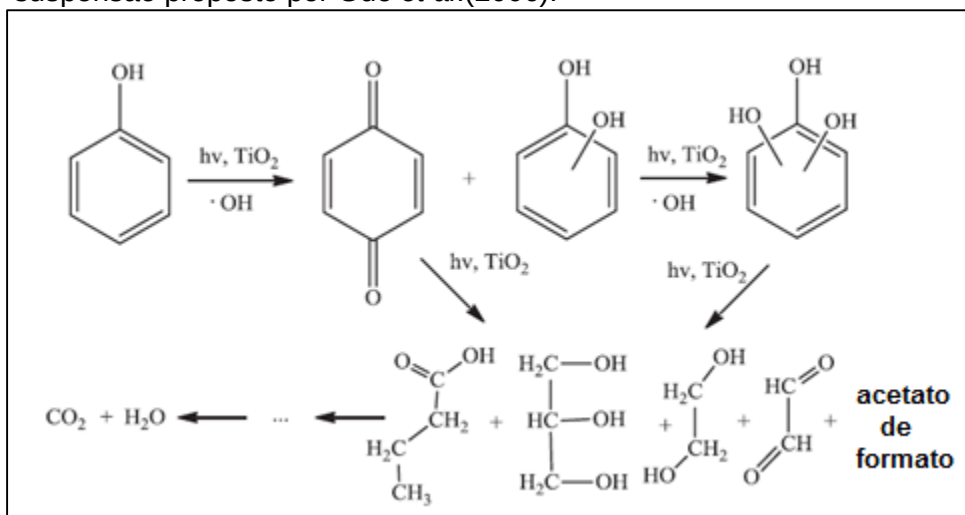
Fonte: Adaptado de HUANG *et al.* (2014).

Como demonstrado na Figura 24, inicialmente o fenol foi submetido ao ataque de radicais hidroxila e oxigênio envolvidos na reação. Logo após, os derivados de

oxidação de fenol (tal como catecol e hidroquinona) foram produzidos. Finalmente, procedem-se as reações de abertura de anel formando-se os ácidos orgânicos que indicam a conclusão da mineralização do composto.

Um outro mecanismo de degradação de fenol é proposto por Sobczynski *et al.* (2004) cujo esquema se apresenta na Figura 25. Para o estudo foi utilizado um reator com circulação de ar, com lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão, a uma potência de 180W, e como catalisador o TiO_2 . Após 3 horas de reação, pouco mais de 25% do fenol foi totalmente mineralizado. Os produtos principais formados ao longo do processo foram a hidroquinona, a p-benzoquinona e o catecol.

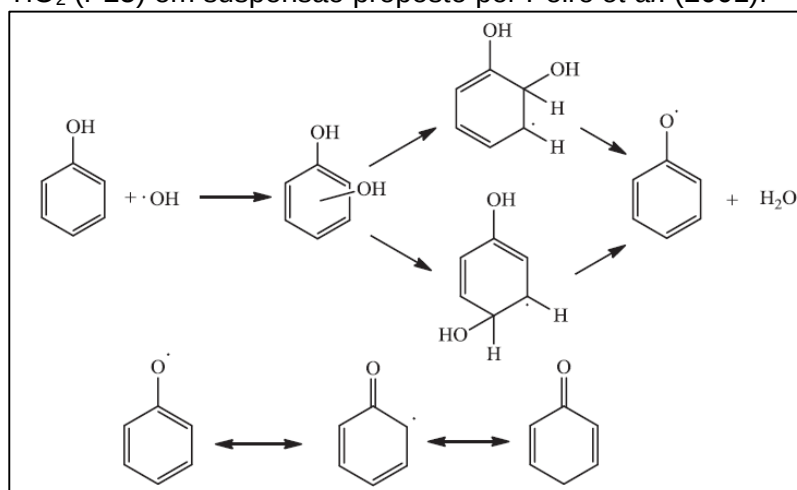
Figura 25: Mecanismo de degradação do fenol aplicando TiO_2 em suspensão proposto por Guo *et al.* (2006).



Fonte: Adaptado de Guo *et al.* (2006).

Peiró *et al.* (2001) propuseram um outro mecanismo para a degradação do fenol utilizando um reator cilíndrico com lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão a uma potência de 125W e usando como catalisador o TiO_2 (P25), anatase:rutilo (80:20). Os referidos autores relataram que os intermediários detectados eram devidos à existência de uma ativação na molécula de fenol por reação através do radical hidroxila, formando-se um produto que evoluía para dar origem a um radical fenóxi (Figura 26). Segundo os mesmos autores, este radical estava em ressonância com estruturas radiculares em posições orto e para.

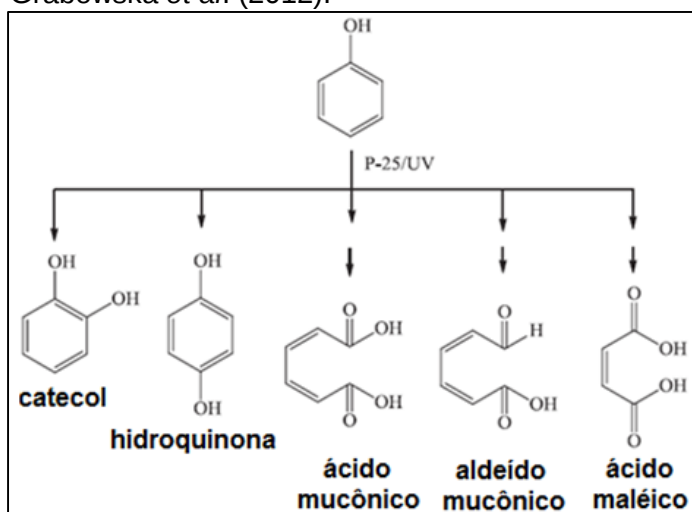
Figura 26: Mecanismo de degradação do fenol aplicando TiO_2 (P25) em suspensão proposto por Peiró *et al.* (2001).



Fonte: Peiró *et al.* (2001).

Grabowska *et al.* 2012 investigaram também a degradação de fenol por ação da radiação UV, na presença de TiO_2 (P25). Foram detectados o catecol e a hidroquinona como principais subprodutos da hidroxilação (Figura 27). Além disso, o ácido mucônico, o aldeído mucônico e o ácido maléico foram identificados como produtos de quebra do anel aromático.

Figura 27: Mecanismo de degradação do fenol aplicando TiO_2 (P25) em suspensão proposto por Grabowska *et al.* (2012).

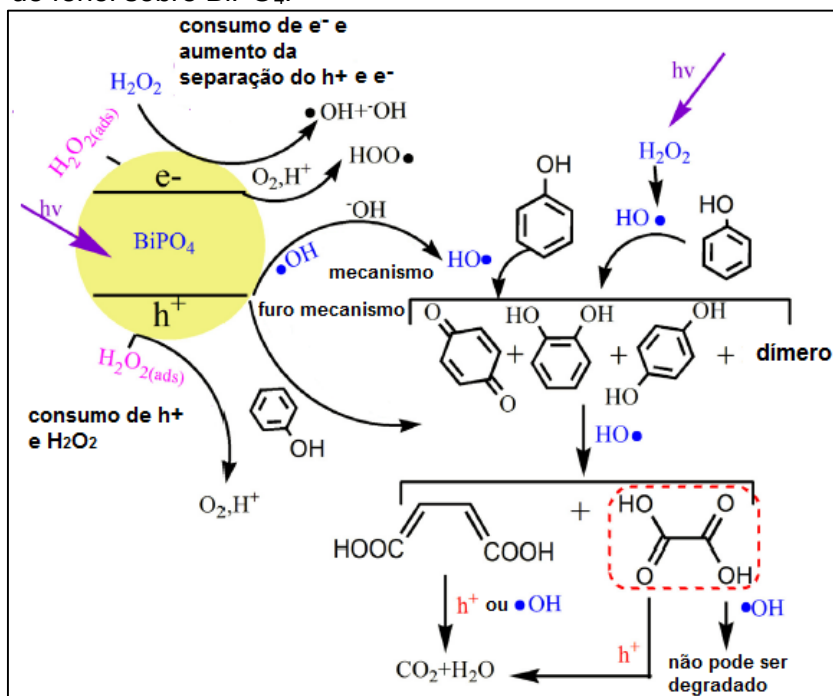


Fonte: Grabowska *et al.* (2012).

No trabalho proposto por Zhang *et al.* (2014), é também apresentado um possível mecanismo para a degradação fotocatalítica de fenol por BiPO_4 como ilustrado na

Figura 28. Os principais subprodutos formados eram a p-benzoquinona, hidroquinona e catecol e ácido oxálico

Figura 28: Possível mecanismo para a degradação fotocatalítica de fenol sobre BiPO_4 .



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

2.8 MÉTODOS ANALÍTICOS

2.8.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Como ficou referido anteriormente é de extrema importância a caracterização dos compostos intermediários resultantes da degradação do fenol no sentido de poder estabelecer-se, com maior precisão, os mecanismos inerentes à degradação. Na literatura têm sido descritos diversos procedimentos para a determinação de compostos fenólicos envolvendo diversas técnicas analíticas, destacando-se entre elas a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) (TIBURTIUS, 2008).

A CLAE é uma técnica de separação que, em menos de trinta anos, passou a ser um dos métodos analíticos mais utilizados para fins qualitativos e quantitativos. As razões para este crescimento estão relacionadas com a sua adaptabilidade para determinações quantitativas, a sua elevada sensibilidade, a possibilidade de separar

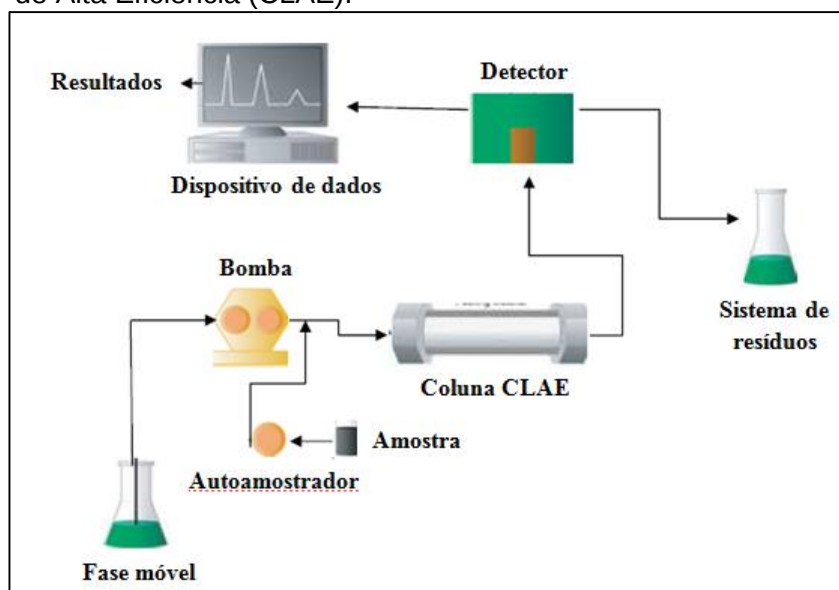
espécies não voláteis e termicamente instáveis, com destaque para aplicações em determinações ambientais (COLLINS, 2009).

As partes essenciais do sistema de cromatografia líquida incluem o solvente da fase móvel, os programadores de gradiente de alta e baixa pressão, bombas de pistão e do diafragma (bombas, seringas e bombas de recarga rápida), válvulas e do forno da coluna. Os detectores utilizados em CLAE incluem detector de UV cujo comprimento de onda pode ser fixo ou variável, o detector de fluorescência e do detector de índice de refração. A fase estacionária pode ser constituída por partículas esféricas de gel com sílica (SCOTT, 2008).

No sistema utilizado a fase móvel contida num recipiente é bombeada através de uma bomba de alta pressão que debita um determinado fluxo (mililitros por minuto). As amostras são introduzidas no sistema através de um injetor automático, dando-se posteriormente a separação dos seus componentes ao longo da coluna. A coluna cromatográfica que acomoda a fase estacionária é, conjuntamente com a fase móvel, responsável pela separação cromatográfica. O detector está acoplado a um sistema de aquisição de dados que poderão ser posteriormente impressos ou disponibilizados na tela do computador sob a forma de um cromatograma, onde cada sinal (pico) é caracterizado pelo tempo de retenção e a sua área depende da concentração de cada um dos constituintes da amostra (WATERS CORPORATION, 2010).

Na Figura 29 apresenta-se em detalhe os diferentes constituintes do sistema cromatográfico.

Figura 29: Funcionamento de um sistema Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE).



Fonte: Adaptado de Waters Corporation (2010).

Diferentes trabalhos têm utilizado técnicas cromatográficas de modo a identificar e quantificar compostos aromáticos em diferentes matrizes. Wu e colaboradores (2012) utilizaram a CLAE com detecção de (UV) aos comprimentos de onda entre 250 a 290 nm, para a determinação de fenol, 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol, 1-naftol e fenantreno em águas. Com o comprimento de onda ajustado a 220 nm, Calza *et al.* (2012) detectaram os compostos catecol, hidroquinona, 1,3-di-hidroxibenzeno, 1,4-benzoquinona, 1,3,5-tri-hidroxibenzeno, 2-bromofenol, 4-bromofenol, 2,2 –bisfenol e 4,4-bisfenol, como produtos intermediários da degradação do fenol.

2.8.2 Validação de métodos analíticos

Em química analítica, gerar dados inequívocos, isentos de erros e incertezas é uma tarefa difícil. Contudo, conhecendo-se as características de desempenho de um determinado método, torna-se possível garantir que as medições analíticas realizadas por esse método estejam próximas do valor verdadeiro (GONZÁLEZ; HERRADOR, 2007; MORACI, 2008; CASSIANO *et al.*, 2009; TAHMOUZI *et al.*, 2011; RAMBLA-ALEGRE *et al.*, 2012).

A validação do método analítico envolve um procedimento que prova a confiabilidade do método, fornecendo os resultados com credibilidade, precisão e exatidão adequadas. Embora, não haja consenso sobre quais parâmetros que devem ser incluídos em um processo de validação de um determinado método analítico, há no entanto alguns que fazem parte da generalidade dos processos de validação (LANÇAS, 2004). São eles:

- Linearidade;
- Precisão (Repetibilidade);
- Exatidão(Recuperação);
- Limite de Quantificação (LQ) e
- Limite de Detecção (LD).

2.8.2.1 Linearidade

Quando um método é capaz de fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do analito em questão, na amostra, em uma dada faixa de concentração, diz-se que o mesmo é linear (LANÇAS, 2004).

A correlação entre o sinal analítico e a concentração da substância é representada pela equação da reta denominada habitualmente por curva analítica. Na representação gráfica da curva analítica, o eixo da abscissa (x) representa a concentração do analito, e o eixo da ordenada (y), o sinal analítico. Conhecendo-se a relação entre a resposta medida e a concentração da substância de interesse é possível realizar a quantificação de um analito em uma determinada amostra, cuja concentração era inicialmente desconhecida (MORACI, 2008; INMETRO, 2010; SOUZA, 2011). A equação da reta obtida pelo método dos mínimos quadrados, pode ser utilizada para estimar os coeficientes da curva analítica e pode ser descrita conforme Equação 18.

$$Y = ax + b \quad (18)$$

sendo:

y = variável dependente, resposta medida;

x = variável independente, concentração do analito;

a = Coeficiente angular, expressa a inclinação do gráfico em relação aos eixos;

b = Coeficiente linear, expressa a intersecção do gráfico com o eixo das coordenadas.

Este parâmetro foi avaliado tendo em conta as normas descritas no documento DOQ-CGCRE-008 do INMETRO, de 2003 e suas revisões de 2007 e 2010.

2.8.2.2 Precisão

A precisão é avaliada pelo desvio padrão absoluto (s), que utiliza um número significativo de medições, normalmente maior que 20. Na prática, em validação de métodos, o número de determinações é geralmente pequeno e o que se calcula é a estimativa do desvio padrão absoluto.

Outra forma de exprimir a precisão é através da estimativa do desvio padrão relativo (DPR), também conhecido como coeficiente de variação (CV) sendo representado pela Equação 19.

$$DPR(\%) \text{ ou } CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (19)$$

Para a quantificação de compostos em quantidades macro aceita-se que o valor de DPR varie de 1 a 2%. Já para aqueles cuja determinação envolve traços ou impurezas, os valores aceitáveis para o DPR poderão ir até 20%, dependendo da complexidade da amostra (RUBER, 1998). Em validação de métodos, a precisão pode ser considerada em três níveis diferentes: repetitividade; reprodutividade e precisão intermediária, sendo a repetitividade uma das mais comuns (OLIVEIRA, 2008 apud NAPOLEÃO, 2011).

2.8.2.3 Repetitividade

Expressa a fidelidade obtida nas mesmas condições operacionais (mesmo analista, mesmo equipamento, mesmo método) aplicadas em um curto intervalo de tempo (LANÇAS, 2004). Segundo o INMETRO (2003) sugere, para a avaliação deste parâmetro, um mínimo sete medidas sobre a mesma amostra

2.8.2.4. Exatidão

A exatidão pode traduzir-se através do valor de recuperação. A recuperação consiste na proporção da quantidade da substância de interesse, presente ou adicionada à amostra que o método consegue extrair e é possível quantificar (SOUZA, 2011). Na prática o estudo de recuperação é realizado adicionando-se concentrações conhecidas do analito na amostra (RIBANI *et al.*, 2004; THOMPSON *et al.*, 2002) e avaliando no final se a variação do valor obtido para a concentração corresponde à quantidade usada na dopagem da amostra.

Segundo INMETRO (2010), as medidas devem ser feitas a três níveis de concentração diferentes que estejam incluídas dentro da zona de resposta linear do método. Segundo Ribani *et al.* (2004), para amostras mais complexas o intervalo de recuperação aceitável varia entre 50% a 120%. O cálculo da recuperação é realizado de acordo com a Equação 20:

$$R(\%) = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad (20)$$

sendo,

C_1 = Concentração determinada na amostra com adição do padrão;

C_2 = Concentração determinada na amostra sem adição do padrão;
 C_3 = Concentração do padrão adicionado.

2.8.2.5. Limite de detecção(LD) e Limite de quantificação(LQ)

O LD corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser detectada, não sendo contudo necessário a sua quantificação exata (LANÇAS, 2004). Pode ser calculado através da relação sinal-ruído, onde as proporções 3:1 ou 2:1 são geralmente aceites, ou pelos parâmetros da curva analítica, onde o LD é estimado pela multiplicação de 3 vezes o desvio padrão da resposta (3s), dividido pelo coeficiente angular da reta ou inclinação (INMETRO, 2003; RIBANI *et al.*, 2004; SOUZA, 2011; NAPOLEÃO, 2011). O cálculo do LD é realizado de acordo com a Equação 21:

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (21)$$

sendo,

s = estimativa do desvio padrão;
 S = inclinação da curva analítica.

O LQ corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada, com exatidão e com uma fidelidade determinada (LANÇAS, 2004; PASCHOALATO *et al.*, 2013). O LQ pode ser calculado pela relação do sinal-ruído, utilizando-se porém a proporção 10:1. (RIBANI *et al.*, 2004; INMETRO, 2010). O cálculo é realizado de acordo com a Equação 22:

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad (22)$$

sendo,

s = estimativa do desvio padrão;
 S = inclinação da curva analítica.

2.8.2.6 Teste de Grubb's

Para se verificar a presença de valores anômalos ou não, aplicou-se o teste estatístico de Grubb's (calculando-se o G máximo ($G_{>}$) e o G mínimo ($G_{<}$), a partir da média e desvio padrão das áreas obtidas para todos os níveis de concentração (NAPPI *et al.*, 2006; OLIVEIRA, 2008; GUARIEIRO *et al.*, 2008). Para o efeito utilizaram-se as expressões representadas a seguir (Equações 23 e 44):

$$G_{<} = \frac{\bar{x} - x_{i<}}{s} \quad (23)$$

$$G_{>} = \frac{x_{i>} - \bar{x}}{s} \quad (24)$$

sendo:

$G_{<}$ = teste de Grubb's para o menor valor medido; $G_{>}$ = teste de Grubb's para o maior valor medido; $\bar{x}$ = média; $x_{i<}$ = menor medida; $x_{i>}$ = maior medida;

s = estimativa do desvio padrão

2.8.3 Carbono orgânico total (COT)

A análise de COT é importante para o monitoramento e avaliação do sistema de tratamento de indústrias (MELO, 2009). O carbono apresenta-se em duas formas diferentes: carbono inorgânico (CI) e carbono orgânico (CO), podendo a medida de COT ser realizada de uma forma direta ou indireta. No método direto busca-se converter todas as diferentes formas de carbono em CO_2 e quantificá-lo. Em seguida o carbono inorgânico é removido utilizando um tratamento ácido, para posteriormente a quantidade de carbono orgânico não volatizado ser submetido a uma oxidação (térmica ou química). Por fim, a quantidade de CO_2 produzida pela oxidação, passa por um detector cuja leitura é somada com as quantidades do mesmo composto registradas na primeira etapa, obtendo-se desta forma o valor de COT (CLEMENTINO *et al.*, 2008).

No método indireto, os valores de COT são obtidos pela seguinte fórmula: $\text{COT} = \text{CT} - \text{CI}$. Os valores de CI são obtidos pela acidificação da amostra e em seguida

quantificados, enquanto que a quantidade de CT (carbono total) obtém-se pela oxidação química (CLEMENTINO *et al.*, 2008).

Esta ferramenta mostra-se de grande importância na análise de forma conjunta na degradação dos compostos aromáticos, indicando a ocorrência ou não do processo de mineralização. Alguns estudos indicam que esse processo de mineralização poderá ocorrer com menor ou maior eficiência, dependendo do método de tratamento utilizado (fotólise ou POAs). As amostras devem ser filtradas antes de serem injetadas no equipamento.

2.9 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

A necessidade de otimização de processos, minimizando custos e tempos operacionais, tem levado a uma enorme busca por técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos.

O planejamento experimental representa um conjunto de ensaios estabelecidos com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo. Esta ferramenta permite determinar quais as variáveis que são mais influentes no processo, atribuir-lhes valores para que seja possível otimizar o processo, ou minimizar a variabilidade dos resultados ou ainda atribuir valores às variáveis influentes de modo a minimizar a influência de variáveis incontroláveis.

As técnicas de planejamento experimental, através de indicações sistemáticas de trabalho, permitem tirar conclusões sobre as variáveis (ou combinações de variáveis) que são mais influentes no fator de resposta durante a realização de um número mínimo possível de experiências (MONTGOMERY, 2009; LEE *et al.*, 2012).

Dependendo do que se almeje, algumas técnicas serão mais vantajosas que outras (BARROS, *et al.*, 1996; ALMEIDA, 2010). Na Tabela 12 resumem-se as principais técnicas utilizadas para o planejamento experimental.

Tabela 12: Principais técnicas utilizadas para planejamento experimental.

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

Fonte: BARROS NETO *et al.* (2010).

A metodologia do planejamento de superfície de resposta, também conhecida como delineamento composto central rotacional (DCCR), consiste num conjunto de procedimentos estatísticos e matemáticos que podem ser usados no estudo das inter-relações entre uma ou mais respostas (variáveis dependentes) com inúmeros fatores (variáveis independentes). É uma técnica estatística baseada no emprego de planejamentos fatoriais, introduzida na década de 50 do século passado, que, desde então, tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais (BARROS NETO *et al.*, 1996; RODRIGUES e IEMMA, 2005).

A otimização por planejamento experimental pode ser realizada de forma univariada ou multivariada (LI *et al.*, 2010). Na otimização multivariada, os fatores envolvidos no processo são estudados e otimizados simultaneamente, investigando-se, também, as interações entre os mesmos (MORAVIA, 2010). As vantagens deste tipo de otimização são a diminuição de ensaios, gerando maior rapidez, economia e eficiência e, ainda, a condução, de modo efetivo, da otimização simultânea de mais do que um fator (ZHANG *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2010; MORAVIA, 2010). Os planejamentos experimentais podem ser de primeira ordem, que apresentam modelos lineares, ou de segunda ordem, que apresentam modelos quadráticos (MORAVIA, 2010). Os delineamentos de segunda ordem são mais completos, pois também determinam a função estabelecida entre a resposta analítica e as variáveis independentes significativas do processo, possibilitando obter uma otimização dos resultados (FERREIRA *et al.*, 2002 apud MORAVIA, 2010).

2.9.1 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

Tal modelo baseia-se num delineamento fatorial de dois níveis (2^k) em que os pontos axiais são definidos através de pontos $(\pm\alpha)$, onde $\alpha=(2^k)^{1/4}$ e os pontos centrais (LI *et al.*, 2010). Na Tabela 13 estão representados os referidos valores de α para determinados tipos de níveis (RODRIGUES e IEMMA, 2009).

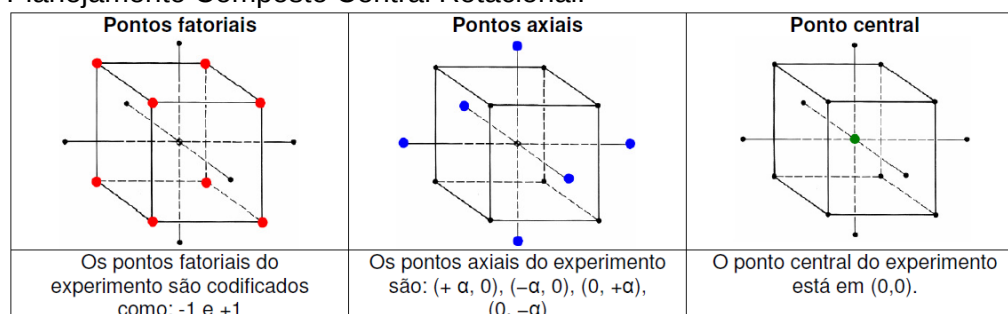
Tabela 13: Valores definidos de α para determinados níveis k .

k	2	3	4	5	6
α	$\pm 1,4142$	$\pm 1,6818$	$\pm 2,0000$	$\pm 2,3784$	$\pm 2,8284$

Num planeamento fatorial completo, com três variáveis independentes (k), por exemplo, quando se aplica o DCCR, há uma realização de dezessete ensaios, no total: oito fatoriais (vértices do cubo), seis nos pontos axiais (avaliar o modelo de segunda ordem) e três nos pontos centrais (a fim de determinar com o erro experimental a reprodutibilidade do processo). Assim, a obtenção de um modelo matemático, quando validado estatisticamente, é fundamental na aquisição de uma superfície de resposta para esclarecer as condições ótimas do método (RODRIGUES e IEMMA, 2009).

A Figura 30 ilustra os pontos considerados em um delineamento composto central rotacional (DCCR).

Figura 30: Representação codificada dos ensaios experimentais no Planeamento Composto Central Rotacional.



Fonte: MORAVIA (2010).

A equação polinomial do DCCR é mostrada na Equação 25, onde Y é a resposta predita, b_0 a constante, b_1 , b_2 e b_3 os coeficientes lineares, b_{12} , b_{13} e b_{23} os coeficientes de produto cruzado, e b_{11} , b_{22} e b_{33} são os coeficientes quadráticos.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \quad (25)$$

Na Tabela 13 está representado um DCCR com um fatorial completo (2^3) utilizando possíveis valores para um planejamento experimental, incluindo 6 pontos axiais e 3 repetições no ponto central, que totalizam 14 ensaios com as possíveis respostas variadas de acordo com cada ensaio (RODRIGUES e IEMMA, 2009).

Tabela14: Valores codificados de um DCCR com um fatorial “ 2^3 ”.

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

Concluído o modelo, observamos os possíveis efeitos das variáveis, erros, teste “ANOVA” a fim de observar o melhor ajuste do modelo para calcular as possíveis respostas e os desvios entre os dados experimentais e os preditos, construindo assim o modelo quadrático com sua correspondente superfície de resposta. Ao derivarmos esta função em relação a cada uma das variáveis independentes em estudo e igualando-se a zero esta derivada, teremos os pontos críticos do projeto, ou seja, as condições que geram a melhor resposta analítica (CALADO e MONTGOMERY, 2003; RODRIGUES e IEMMA, 2009).

Para confirmar existência de pontos críticos e se esses valores correspondem a valores de máximo, de mínimo ou de sela, o critério de Lagrange pode ser

empregado. Esse critério, para uma função quadrática de duas variáveis, consiste no cálculo do determinante de Hessian baseado na função resposta descrita a seguir (Equação 26):

$$H = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1 X_2} \\ \frac{\partial^2 Y}{\partial X_2 X_1} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_2} \end{vmatrix}$$

Sendo:

$$H(X_1, X_2) = (\partial^2 Y / \partial X_1^2) \times (\partial^2 Y / \partial X_2^2) - (\partial^2 Y / \partial X_1 \partial X_2)^2 \quad (26)$$

O ponto crítico, $(X_1, X_2) = (X_{01}, X_{02})$, é de máximo se $H(X_{01}, X_{02}) > 0$ e $(\partial^2 Y / \partial X_1^2)(X_{01}, X_{02}) < 0$, é de mínimo se $H(X_{01}, X_{02}) > 0$ e $(\partial^2 Y / \partial X_1^2)(X_{01}, X_{02}) > 0$. O ponto de sela existe se $H(X_{01}, X_{02}) < 0$.

O critério de Lagrange para uma função quadrática de três variáveis pode ser aplicado através do cálculo dos determinantes Δ_1 , Δ_2 e Δ_3 baseado na função resposta conforme a seguir (Equações 27 a 29):

$$\Delta_1 = \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1} ; \Delta_2 = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1 X_2} \\ \frac{\partial^2 Y}{\partial X_2 X_1} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_2} \end{vmatrix} ; \Delta_3 = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1 X_2} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_1 X_3} \\ \frac{\partial^2 Y}{\partial X_2 X_1} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_2} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_2 X_3} \\ \frac{\partial^2 Y}{\partial X_3 X_1} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_3 X_2} & \frac{\partial^2 Y}{\partial X_3} \end{vmatrix}$$

Com:

$$\Delta_1(X_1) = (\partial^2 Y / \partial X_1^2) \quad (27)$$

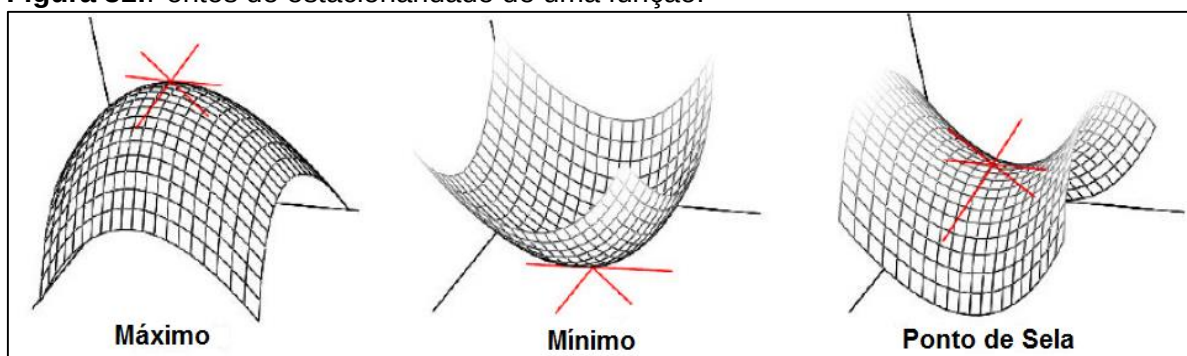
$$\Delta_2(X_1, X_2) = (\partial^2 Y / \partial X_1^2) \times (\partial^2 Y / \partial X_2^2) - (\partial^2 Y / \partial X_1 \partial X_2)^2 \quad (28)$$

$$\Delta_3(X_1, X_2, X_3) = [(\partial^2 Y / \partial X_1^2) \times (\partial^2 Y / \partial X_2^2) \times (\partial^2 Y / \partial X_3^2)] + [(\partial^2 Y / \partial X_1 \partial X_2) \times (\partial^2 Y / \partial X_2 \partial X_3) \times (\partial^2 Y / \partial X_1 \partial X_3)] + [(\partial^2 Y / \partial X_1 \partial X_3) \times (\partial^2 Y / \partial X_1 \partial X_2) \times (\partial^2 Y / \partial X_2 \partial X_3)] - [(\partial^2 Y /$$

$$\partial X_2^2) \times (\partial^2 Y / \partial X_1 \partial X_3)^2] - [(\partial^2 Y / \partial X_1^2) \times (\partial^2 Y / \partial X_2 \partial X_3)^2] - [(\partial^2 Y / \partial X_3^2) \times (\partial^2 Y / \partial X_1 \partial X_2)^2] \quad (29)$$

O ponto crítico, $(X_1, X_2, X_3) = (X_{01}, X_{02}, X_{03})$, é de máximo se $\Delta_1(X_{01}) < 0$, $\Delta_2(X_{01}, X_{02}) > 0$ e $\Delta_3(X_{01}, X_{02}, X_{03}) < 0$, é de mínimo se $\Delta_1(X_{01}) > 0$, $\Delta_2(X_{01}, X_{02}) > 0$ e $\Delta_3(X_{01}, X_{02}, X_{03}) > 0$. Se $\Delta_2(X_{01}, X_{02}) = 0$ nenhuma informação pode ser inferida. O ponto de sela existirá se nenhuma das informações anteriores forem atendidas. A Figura 31 ilustra as condições de estacionaridade de uma função quadrática.

Figura 31: Pontos de estacionaridade de uma função.



Fonte: MORAVIA, 2010.

2.10 MODELAGEM CINÉTICA

Os POAs podem ser modelados em vários níveis diferentes, dependendo do conhecimento do mecanismo da reação, das constantes de taxa cinética, dos recursos computacionais disponíveis e dos objetivos (TAMBANI, 2011).

Modelos cinéticos propostos para compostos puros são úteis para a compreensão dos mecanismos de reação, mas eles não são suficientes para efluentes reais com uma mistura de compostos orgânicos. Portanto, devem ser expressos por meios de parâmetros como COT ou DQO (LUAN *et al.*, 2012).

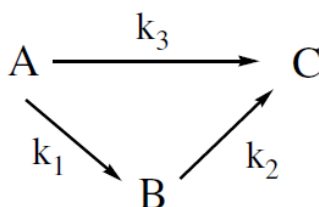
Quando um composto é colocado em contato com um oxidante, uma grande variedade de sub-produtos ou intermediários podem ser produzidos, como já foi mencionado, dependendo do tipo de oxidante (BELKACEMI *et al.*, 2000; JARDIM e CANELA, 2004; LI *et al.*, 2005).

A mineralização do COT, por exemplo, pode ocorrer por duas vias diferentes de acordo com o modelo cinético do tipo *Lumped Kinetic Model* (LKM) ou modelo cinético agrupado, para estudos de oxidação úmida catalítica de compostos

orgânicos, onde descrever o perfil da concentração residual total, em termos de carbono, contida na fase líquida, proposto por alguns autores como Iurascu (2009), Ayodele *et al.* (2012) e Napoleão *et al.* (2013).

Os passos da reação estão apresentados na Figura 32, onde (A) designa o grupo de carbono do composto e dos produtos intermediários não refratários, que podem ser degradado de maneira direta dando origem a CO_2 e H_2O (C) ou A pode formar um grupo de carbono dos compostos intermediários refratários (B) e esses intermediários podem ser convertidos por sua vez em CO_2 e H_2O . As constantes k_1 , k_2 e k_3 representam as constantes de velocidade para cada uma dessas reações.

Figura 32: Reações para conversão do COT.



Fonte: Ayodelle *et al.* (2012).

A rota predominante depende sobretudo da seletividade do catalisador. O mesmo deverá ter uma seletividade mais elevada para a formação em CO_2 e H_2O de modo a minimizar a quantidade de compostos intermediários que possam prolongar o tempo de reação e ameaçando a vida útil do catalisador através de desativação, lixiviação e até envenenamento (AYODELE *et al.*, 2012).

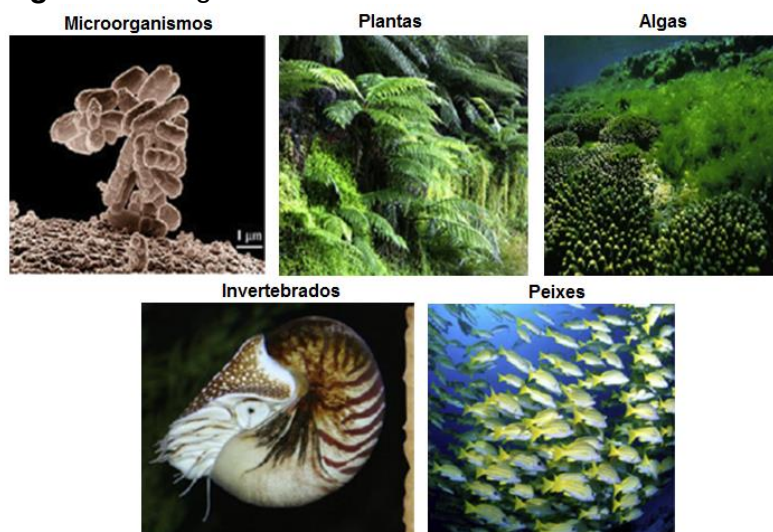
Inchaurrondo *et al.* (2014) aplicaram o modelo cinético agrupado para estudar a oxidação do fenol via cupro-Fenton. O modelo aplicava-se adequadamente à conversão do COT, peróxido de hidrogênio e fenol em função do tempo numa extensa gama de condições experimentais. Este mesmo modelo foi aplicado pelos autores Pintar *et al.* (2004), para acompanhar a oxidação úmida de fenol catalisada por carvão ativado, e obtiveram sucesso no percurso e distribuição das frações de carbono envolvidos nas reações de tempo. Os autores Keav *et al.* (2014) utilizaram o modelo cinético agrupado (*Lumped*) para acompanhar a oxidação via úmida de fenol, aplicando catalisadores à base de óxidos de cério e usando como suporte dos mesmos a platina e o rutênio. Concluíram que seria um ótimo modelo a ser utilizado para acompanhar a diminuição progressiva dos depósitos carbonáceos.

2.11. TOXICIDADE

Como já mencionado, os POAs são opções viáveis para a remoção de uma ampla gama de contaminantes orgânicos refratários em efluentes industriais. Contudo, para se compreender devidamente o processo e avaliar a eficiência dele, é importante a caracterização e quantificação desses mesmos compostos intermediários. A avaliação da sua toxicidade constitui um ponto crítico na medida em que eles poderão ter um efeito inibidor sobre determinados organismos vivos. Estudos recentes demonstram que é necessária uma investigação mais aprofundada sobre estes aspectos (ESCHER *et al.*, 2011; KARCI, 2014).

Para avaliar o efluente tratado efetua-se habitualmente uma análise química que é a DQO e o COT. Com o valor conjunto destes parâmetros ambientais determina-se se é ou não seguro a descarga dos efluentes em corpos de água recetoras ou se o efluente está em condições de ser transferido para estações de tratamento biológico (FATTA-KASSINOS *et al.*, 2011).

Os testes de toxicidade são projetados para gerar dados sobre os efeitos adversos das substâncias em diferentes organismos habitualmente presentes em sistemas ambientais. Enquanto as análises químicas referidas apenas permitem quantificar um produto pré determinado, os bioensaios de toxicidade fornecem informações sobre a toxicidade de misturas de compostos químicos conhecidos e desconhecidos (ESCHER *et al.*, 2011). A maioria dos estudos nesta área, envolve a utilização de diferentes organismos vivos, pertencentes a diferentes grupos taxonômicos e têm como objetivo avaliar as alterações de toxicidade decorrentes dos compostos químicos gerados durante o processo de degradação por POAs. Os organismos utilizados nesses testes dos bioensaios de toxicidade podem ser agrupados em microrganismos, plantas, algas, invertebrados e peixes (Figura 33) (RIZZO, 2011).

Figura 33: Organismos utilizados no teste de toxicidade

Fonte: Adaptado de KARCI (2014).

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) os organismos testes indicadores de toxicidade mais utilizados são as bactérias, ouriços do mar, os peixes e vegetais, utilizados largamente nas mais diversas matrizes (BAYDUM, 2012).

Os testes de toxicidade podem ser realizados sujeitando os organismos teste a intoxicações agudas ou poderão ser realizados ao longo de diferentes períodos da vida dos mesmos, constituindo desta forma os testes de toxicidade crônica e toxicidade crônica de curta duração (BORRELY, 2001).

Na toxicidade aguda, são realizados ensaios de curta duração, abrangendo apenas parte do ciclo de vida do organismo, onde são avaliadas apenas a mortalidade dos organismos ou a sua imobilidade, influência nas reações bioquímicas, no metabolismo, entre outros. Na toxicidade crônica, os testes são realizadas sujeitando o organismo a uma exposição de longa duração, onde todo o ciclo de vida do organismo de teste é considerado, avaliando a alterações no seu ciclo reprodutivo, deformidade e crescimentos desses organismos. Por último, a toxicidade crônica de curta duração é avaliada por períodos de exposição menor que o anterior e abrangem partes sensíveis dos organismos, os parâmetros subletais (HAMADA, 2008; NETO, 2009).

Uma das espécies mais utilizadas na avaliação toxicológica de amostras ambientais é a Alface (*Lactuca sativa* L.). Como organismo teste tem mostrado sensibilidade a diversos agentes estressores, e possui alguns requisitos importantes tais como: fácil disponibilidade, rápido crescimento e germinação, bem como

importância econômica (RODRÍGUEZ e PERERA, 2009). A alface é uma planta herbácea, anual, pertencente à família das Asteraceae, sendo considerada a hortaliça folhosa mais importante da alimentação dos brasileiros, com grande impacto econômico (YURI *et al.*, 2002 apud MENDES, 2008).

O bioensaio de toxicidade com sementes de alface é considerado uma prova estática de toxicidade aguda (120 horas de exposição), em que se podem avaliar os efeitos fitotóxicos de compostos químicos puros ou misturas complexas durante o processo de germinação das sementes e emergência da plântula, durante os primeiros dias de crescimento.

Como parâmetro de avaliação dos efeitos fitotóxicos, usa-se a inibição da germinação e inibição de crescimento da raiz, através do comprimento total (hipocótilo e radícula) ou calcula-se separadamente o valor de inibição do hipocótilo e radícula (SOBRERO e RONCO, 2004).

Bochi-Silva *et al* (2007) realizaram testes de toxicidade crônica do percolado de aterro sanitário e de algumas substâncias químicas nele existentes como o fenol e o cromo. Para o tratamento destes efluentes usou-se a fotocatalise por TiO₂. Foram utilizadas sementes das espécies florais como *Impatiens balsamina* (Balsamina); *Dianthus caryophyllus* (Cravo), *Celosia cristata* (Crista de Galo) e *Celosia argenta* (Rabo de Galo). Foi observado que, apesar do tratamento efetuado, a água residuária tratada não estava apta ao reuso agrícola, sendo necessárias etapas de tratamento adicionais para maior depuração das substâncias nocivas, uma vez que houve inibição nas germinações das sementes. Este estudo permitiu concluir que as sementes são excelentes organismos para avaliação da toxicidade de compostos com interesse para a agricultura, e que esses testes constituem um recurso prático, de baixo custo, de rápida execução e de alta sensibilidade para a indicação da presença de substâncias tóxicas ou inibidoras biológicas capazes de interferir no desenvolvimento agrícola.

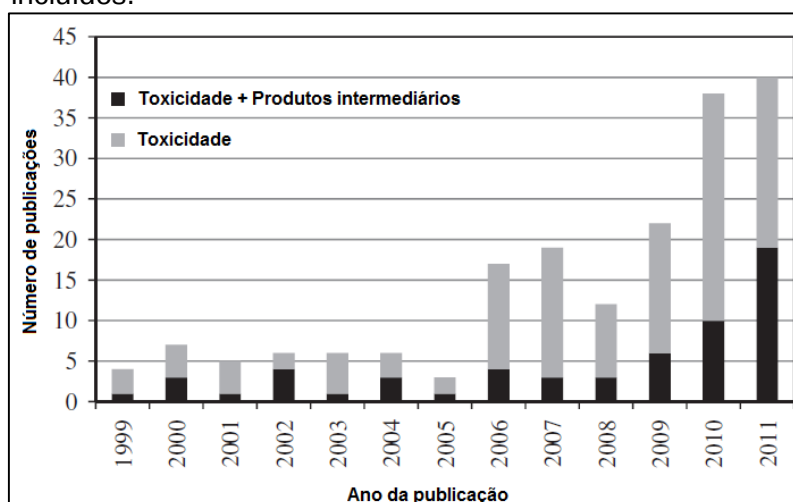
Santos *et al.* (2007), utilizando as mesmas condições, fizeram estudos de toxicidade em sementes de outras espécies como as hortaliças *Lycopersicon esculentum mill* (tomate) e *Abelmoschus esculentus L.* (quiabo). Neste estudo foi possível observar que, mesmo utilizando concentrações mínimas de efluente, a sensibilidades à inibição da germinação era diferente consoante o tipo de semente. As sementes de alface e tomate, eram mais sensíveis aos efeitos inibitórios dos poluentes do que as sementes de quiabo para as quais se registou uma taxa de

inibição de cerca de 5% podendo estas serem utilizadas para estudos de fitorremediação. Também nesta situação se concluiu que apesar do tratamento fotocatalítico pelo TiO_2 e redução da matéria orgânica, a água residuária ainda não estava apta ao reúso agrícola, revalidando a idéia de que as semente são importantes organismos indicadores de poluição.

A avaliação de compostos intermediários e da sua toxicidade ganham cada vez mais importância para se compreender globalmente a eficiência dos POAs na degradação de poluentes industriais. Por isso, cada vez mais a comunidade científica se venha a interessar sobre a importância desses compostos e dos seus produtos de degradação já que eles têm um impacto ecotoxicológico marcante (KARCI, 2014).

Na Figura 34 demonstram-se os resultados recolhidos sobre o número de artigos científicos dedicados a esta problemática. Como se pode observar tem havido um aumento substancial de publicações científicas onde se relacionam os produtos resultantes do tratamento de efluentes por processos de oxidação avançada e os seus efeitos ecotoxicológicos.

Figura 34: Estudos científicos abrangendo toxicidade durante a aplicação de POAs com e sem produtos intermediários incluídos.



Fonte: Adaptado de Karci (2014).

A partir da Figura 34 vale a pena ainda concluir que os produtos intermediários têm cada vez mais destaque relacionado com o impacto ecotoxicológico dos mesmos após tratamento com POAs. É evidente que tal busca subestima o número real de publicações relevantes, mas ainda assim serve para provar a tendência geral crescente do interesse manifestado pela comunidade científica (KARCI, 2014).

Além das sementes de produtos hortícolas, outros organismos vivos, nomeadamente os microorganismos têm sido utilizados em ensaios de toxicidade. A fotobactéria marinha *Vibrio fischeri* tem sido dos mais utilizados por causa de sua alta sensibilidade para uma ampla gama de poluentes (RIZZO, 2011). O bioensaio é baseado na medida do decréscimo de bioluminescência do microorganismo devido a inibição da luciferase bacteriana quando expostos a substâncias tóxicas (FARRÉ e BARCELÓ, 2003). Esse decréscimo de bioluminescência reflete, em grande parte, a toxicidade de base que é subjacente a todos os produtos químicos na mistura e tem sido amplamente utilizada para a estimativa da toxicidade aguda, uma vez que a sua resposta é rápida, exigindo apenas 5 a 30 minutos para a previsão de toxicidade (PARVEZ *et al.*, 2006).

O procedimento experimental destes bioensaios supracitados foram incorporadas nos padrões oficiais de vários países, incluindo EUA, Alemanha, França e Espanha (SANTOS *et al.*, 2004). O teste consiste em medir a toxicidade aguda através da inibição da respiração do microorganismo teste usando biomassa heterotrófica (lodo de esgoto obtido a partir de estações de tratamento de lodo ativado). Uma vez que é uma abordagem relativamente nova foi padronizada e é hoje adotada em protocolos de avaliação da toxicidade para elucidar o efeito dos poluentes modelo em comunidades bacterianas presentes no ambiente aquático, especialmente em sistemas de tratamento biológico aeróbio (INSEL *et al.*, 2006; COKGOR *et al.*, 2007).

Há normas estabelecidas como é o caso da norma ISO 8192 que se baseiam na avaliação da inibição da respiração microbiana (avaliada por uma diminuição na taxa de consumo de oxigênio) em condições definidas, na presença de um determinado substrato biodegradável a diferentes concentrações (ISO, 2007). O estabelecimento dos perfis das taxas de consumo de oxigênio registradas num determinado lote de microorganismos fornecem informações ricas em dados que permitem determinação da matéria orgânica facilmente biodegradável e, lentamente, no efluente bruto e tratado (ALATON *et al.*, 2006; COKGOR *et al.*, 2009).

Alguns autores também têm utilizado outros microorganismos para a avaliação de toxicidade, incluindo *Bacillus subtilis* e *Staphylococcus epidermidis*, *Escherichia coli* (JAMROZ *et al.*, 2003; BARRETO-RODRIGUES *et al.*, 2009; GIRALDO *et al.*, 2010; KUSVURAN *et al.*, 2011) e *Pseudomonas* spp. (GARCÍA-RIPOLL *et al.*, 2009; YEBER *et al.*, 2009).

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PADRÃO

Para a identificação e quantificação dos padrões analíticos no CLAE, foram pesados rigorosamente cerca de 2 g de cada um dos compostos orgânicos estudados, nomeadamente: fenol, hidroquinona, catecol, resorcinol, p-benzoquinona e ácidos oxálico, acético, malônico, succínico, maléico e fumárico em balança analítica, com precisão de 4 casas decimais. Na Tabela 15 apresentam-se as referências e respetivas características dos padrões usados. Procedeu-se, entretanto à sua diluição com água deionizada em balão volumétrico aferido a 1 L, a fim de obterem concentrações padrão da solução estoque de cada composto orgânico de 2 g.L⁻¹.

Tabela 15: Especificação dos produtos (fenol, hidroquinona, catecol, resorcinol e p-benzoquinona) e ácidos respectivamente.

Composto Orgânico	Fabricante	Lote	Data de Validade	Pureza
Fenol	Chem Service	463-49A	03/17	99,5±0,5%
Catecol	Chem Service	468-126A	06/15	99,5±0,5%
Hidroquinona	Chem Service	456-90B	12/14	99,5±0,5%
Resorcinol	Chem Service	407-123B	09/17	99,5±0,5%
p-benzoquinona	Chem Service	463-151B	04/13	99,5±0,5%
Ácido oxálico	Chem Service	456-48B	11/15	99,3±0,5%
Ácido acético	Química Moderna	01048	08/18	99,7±0,5%
Ácido malônico	Chem Service	432-149C	12/15	98,3±0,5%
Ácido succínico	Chem Service	453-132B	12/16	99,5±0,5%
Ácido maléico	Chem Service	426-40 ^a	07/14	98,0±0,5%
Ácido fumárico	Chem Service	461-127 ^a	02/18	99,3±0,5%

A partir das soluções padrão (estoque) realizaram-se, para cada um dos compostos, diluições para 15 diferentes concentrações; 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 50, 70, 80, 100, 120, 140, 160, 200 mg·L⁻¹. As diferentes soluções diluídas foram usadas no traçado das curvas analíticas por CLAE.

3.1.1 Validação da metodologia

3.1.1.1 Linearidade

A qualidade da regressão linear é medida através do valor do coeficiente de correlação (R^2) que, quanto mais se aproximar de 1 melhor é o ajuste do modelo matemático (OTOMO, 2010). Segundo o INMETRO (2003), é considerado para os valores experimentais determinados, um ajuste matemático que forneça coeficientes de correlação acima dos 90% quando se analisam um mínimo de cinco níveis de concentração. Para a determinação da linearidade utilizou-se a equação 18 do item 2.8.2.1.

3.1.1.2 Precisão

A determinação da precisão do método foi avaliada por meio da estimativa do desvio padrão relativo (DPR), também conhecido como coeficiente de variação (CV) de acordo com a equação 19 do item 2.8.2.2.

3.1.1.3 Exatidão

A exatidão expressa a concordância entre o valor encontrado e o valor aceite como verdadeiro, por referência (valor na literatura), comparação de métodos, ensaios de recuperação ou adição padrão (RIBANI *et al.*, 2004; LANÇAS, 2004 e SOUZA, 2011).

O método da adição padrão é aplicável quando não é possível obter uma amostra livre da substância de interesse (INMETRO, 2003). O ensaio de recuperação é o mais usual e será detalhado a seguir.

3.1.1.4 Recuperação

Para a determinação dos valores de recuperação utilizou-se a equação 20 do item 2.8.2.4. A recuperação foi realizada adicionando-se à amostra, concentrações conhecidas de padrão (6, 10 e 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Estas adições foram efetuadas com uma solução estoque de 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada composto, para a faixa linear compreendida entre 2 a 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e concentrações de (70, 100 e 140 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) para a faixa linear compreendida entre 50 e 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, estando as concentrações finais compreendidas

nas respectivas faixas de linearidade do método (RIBANI *et al.*, 2004; THOMPSON *et al.*, 2002). Os experimentos foram realizados em triplicata a fim de obter dados precisos nas respostas experimentais da análise.

3.1.1.5. Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

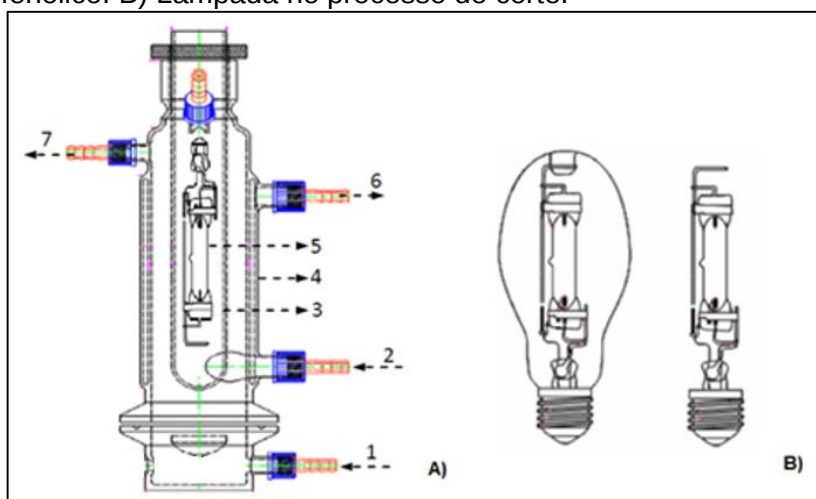
O Limite de Detecção (LD) foi determinado através do método baseado em parâmetros da curva analítica, utilizando do item 2.8.2.5 a Equação 21 (PASCHOAL *et al.*, 2008; RIBANI *et al.*, 2004 apud NAPOLEÃO, 2011).

O Limite de Quantificação (LQ) foi calculado pela relação entre a estimativa do desvio padrão da resposta e a inclinação da curva analítica (Equação 22) (INMETRO, 2003; RIBANI *et al.*, 2004 apud NAPOLEÃO, 2011).

3.2 REATOR FOTOQUÍMICO ANULAR DE BANCADA

Para a realização dos experimentos de degradação foi utilizado um reator fotoquímico, encamisado com vidro, com um poço de quartzo também encamisado com vidro conforme Figura 35A.

Figura 35: A) Esquema do reator anular para a degradação de fenol. 1) entrada do efluente fenólico, 2) entrada de fluido refrigerante, 3) bulbo de quartzo encamisado, 4) camisa para resfriamento do reator, 5) lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio, 6) saída do fluido refrigerante, 7) saída do efluente fenólico. B) Lâmpada no processo de corte.



Fonte: JERÔNIMO, 2010; DIAS, 2013.

O reator utilizado tem capacidade de 0,7L acoplado a um tanque de recirculação externo com volume líquido de 1,6L (onde eram retiradas as amostras,

controlado o pH e introduzida a solução de peróxido de hidrogênio). O volume total de solução a ser tratada era consequentemente igual a 2,3L que recirculavam a uma vazão de 1,95 L.min⁻¹.

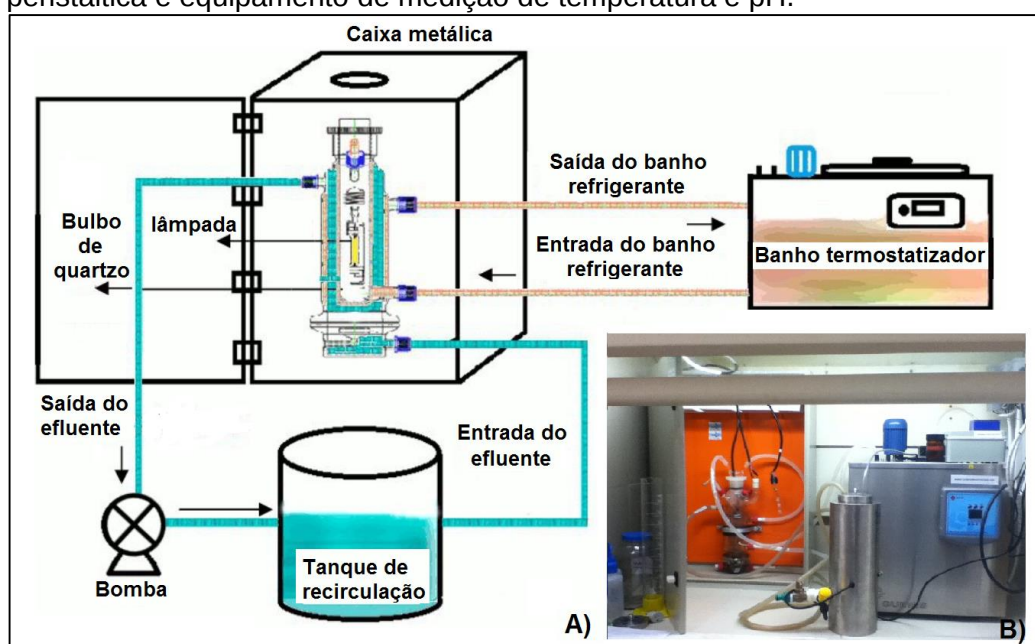
Como geradores de radiação UV, foram utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio (Philips HPLN), de média pressão, de 80W, 125W e 250W, colocadas no interior do poço de quartzo. As lâmpadas passaram por um processo de corte, onde se retirou o invólucro, parte de vidro que protege o bulbo (Figura 35 B). A radiação média sobre os sistemas de tratamento foi medida com um radiômetro UVA/UVB MRU-201.

Foi acoplado às camisas do reator e ao poço de quartzo um banho de gelo para manter a temperatura do sistema durante a reação entre 20°C e 25°C.

O monitoramento da temperatura e do pH do meio reacional foi feito no tanque de recirculação, utilizando o equipamento de marca TECNAL, modelo TEC-3MP. O reator operava em batelada com reciclo, e o peróxido de hidrogênio era introduzido no meio, de forma contínua, através de uma bomba peristáltica PROVITEC, modelo PM-5900 com vazão de 1,75 mL.min⁻¹.

Na Figura 36 representa-se uma fotografia e o correspondente desenho esquemático do reator anular de bancada usado, dentro de uma caixa metálica que evita a exposição à radiação externa.

Figura 36: A) Esquema da montagem e funcionamento do reator; B) Sistema operacional contendo reator dentro da caixa metálica, tanque de reciclo, bomba peristáltica e equipamento de medição de temperatura e pH.



No sistema reacional, o tempo da reação era contado após o acionamento simultâneo da lâmpada e da bomba peristáltica que promovia a adição do peróxido. A fim de acompanhar o fenômeno da degradação do fenol e da remoção do COT eram efetuadas coletas de amostras, com volumes de 10 mL cada, a tempos fixados. Cada amostra coletada era posteriormente analisada por CLAE para determinação da concentração de fenol e um analisador de carbono orgânico total para quantificar o COT.

3.3 TRATAMENTO VIA POA (FOTÓLISE / FOTO-FENTON / $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ E $\text{BiPO}_4/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Na fotólise os ensaios foram realizados utilizando geradores de radiação UV, com lâmpadas de vapor de mercúrio, de média pressão, da marca Philips HPLN de 80W, 125W e 250W. As amostras contendo fenol foram colocadas por baixo das lâmpadas, durante pelo menos 2 horas. Durante os experimentos, eram realizadas análises cromatográficas e de avaliação de COT no tempo (30, 75 e 120 minutos) no sentido de avaliar o grau de degradação do fenol e sua mineralização, respectivamente.

No processo foto-Fenton foram usadas as seguintes soluções: a solução do efluente sintético foi preparada com fenol (Dinâmica, 99%), com concentração aproximada de $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, peróxido de hidrogênio (Dinâmica, 30%), sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Nuclear), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de sódio (NaOH) para o controle do pH (2,5 - 3). Adicionou-se também uma solução inibidora de 0,1M (NaOH; KI; Na_2SO_3) para complexar o ferro e inibir a reação. Em cada amostra coletada foi adicionada imediatamente a solução inibidora (15 mL de solução inibidora para cada 10mL de efluente) e após 5 minutos era feita uma filtração à vácuo, com membrana Millipore $0,22 \mu\text{m}$, para remover o precipitado de ferro.

Para o tratamento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ aplicou-se o TiO_2 comercial (P25 Degussa) e para o processo $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ utilizou-se o fotocatalisador BiPO_4 a partir da síntese dos reagentes, o nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) da Sigma-Aldrich, 98% e fosfato de sódio monobásico dihidratado p.a. ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) da VETEC, 98-100%. Para comparação dos resultados da eficiência do catalisador preparado, realizaram-se também ensaios utilizando o catalisador de BiPO_4 comercial (Sigma Aldrich, 99% de pureza). O catalisador $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4$ foi preparado a partir da técnica de impregnação via úmida.

Durante os testes para controle do processo a temperatura e o pH foram controlados através do banho ultratermostatizador da Quimis e de um eletrodo de pH e de um termômetro digital (pHmetro Tecnal Tec-3MP), respectivamente.

A degradação de fenol é representada em porcentagem conforme a Equação 30, sendo C_{fenol} a concentração de fenol final após processo de tratamento e $C_{fenol,o}$ a concentração inicial do fenol.

$$Fenol(\%) = \left(1 - \frac{C_{fenol}}{C_{ofenol}} \right) \times 100 \quad (30)$$

A conversão de COT é também representada em porcentagem, de acordo com a Equação 31, Sendo COT o carbono orgânico total instantâneo e COT_o o carbono orgânico total inicial.

$$COT(\%) = \left(1 - \frac{COT}{COT_o} \right) \times 100 \quad (31)$$

3.3.1 Preparação e caracterização do fotocatalisador BiPO₄

O BiPO₄ foi sintetizado através de um do processo hidrotermal. Foram colocados 3 mmol de Bi(NO₃)₃·5H₂O e 120 mL de água destilada num recipiente sob agitação magnética. À mistura obtida foram adicionados 10,8 mmol de NaH₂PO₄·2H₂O e agitou-se por 1 hora. A suspensão resultante foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestido de teflon e mantida a 160°C na estufa durante 24 horas. Os produtos foram lavadas três vezes com água destilada e seco a 120°C durante 12 horas. A morfologia e estrutura das amostras foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura acoplado a energia dispersiva de raios X (MEV-EDS), difração de raios-X (DRX), área superficial (BET) e Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

3.3.2 Impregnação via úmida do TiO₂/BiPO₄

Para realizar a impregnação foi preparada uma solução com 100 mL de água destilada juntamente com a massa de 80%TiO₂ e 20% BiPO₄ (v/v). A solução ficou

durante 8 horas sob agitação magnética. Após este período o material foi filtrado e seco numa estufa a 120°C durante 5 horas.

3.3.2.1 caracterização dos catalisadores

Para a caracterização dos catalisadores aplicados nos respectivos tratamentos foram aplicadas as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Energia Dispersiva de Raios X–MEV(EDS), Infravermelho (IV), Difração de Raios X (DRX) e área superficial (BET).

O MEV é uma técnica aplicada na área de caracterização de materiais catalíticos permitindo obter informação direta sobre a morfologia e o tamanho das partículas, características que podem estar relacionadas com diferentes tipos de centros ativos existentes e para a identificação dos elementos químicos presentes nas amostras foi realizada através da técnica de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS).

A análise de Espectroscopia de infravermelho demonstra sinais a diferentes números de onda para distintos tipos de ligações em um composto químico. Este número de onda é diretamente proporcional à energia da radiação em uma faixa do infravermelho coincidente com as energias de vibração da ligação.

O DRX proporciona informação sobre propriedades físicas de sólidos em geral. Permite a identificação qualitativa de compostos cristalinos (cada substância tem uma única Figura de difração) e mediante a análise BET determinada as características morfológicas de um material, como: volume de poros e área superficial (DÍAZ, 2013).

3.4 DETERMINAÇÃO DE FENOL E SEUS DERIVADOS UTILIZANDO CLAE

3.4.1 Determinação de fenol e seus derivados utilizando CLAE

A quantificação e a identificação do fenol e seus derivados foram realizadas utilizando o equipamento CLAE da Shimadzu SS-550, equipado com a coluna ULTRA C18 de fase reversa (5µm; 4,6 x 250 mm) e detector espectrofotométrico de UV (SPD-20A). Os máximos de absorção do fenol, resorcinol, catecol, hidroquinona foram registados ao comprimento de onda de 270 nm enquanto que os de p-benzoquinona e ácidos oxálico, acético, malônico, maléico, succínico e fumárico foram a 254 nm.

Utilizou-se o sistema cromatográfico em modo isocrático com uma fase móvel constituída por uma solução de água acidificada com ácido fosfórico a 10% (v/v) e metanol numa razão de 90:10 de modo isocrático.

A temperatura do forno do equipamento foi mantida a $40 \pm 1^\circ\text{C}$, com o fluxo de $0,750 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e a uma pressão de $105 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$. Os compostos foram identificados com base nos seus tempos de retenção.

3.4.2 Análise do COT

Para a análise quantitativa do processo de mineralização dos compostos aromáticos, empregou-se a análise do COT, utilizando um equipamento de alta sensibilidade ($4 \text{ }\mu\text{gC}\cdot\text{L}^{-1}$ – $25.000 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$), da Shimadzu, modelo TOC-VCSH, com capacidade de quantificar os índices de COT; subtraindo-se do carbono total (CT) o carbono inorgânico (CI).

A determinação do (CT) foi obtida após injeção da amostra a 680°C e condução da mesma por um tubo de combustão contendo platina suportada em alumina até a sua oxidação catalítica em CO_2 . No que diz respeito à determinação do (CI), a amostra após ser injetada, reagia com o ácido fosfórico (H_3PO_4) a 25%, ocorrendo a conversão completa do CI em CO_2 . A quantificação do dióxido de carbono gerado pelos dois processos era feita medindo a absorção no infravermelho não dispersivo.

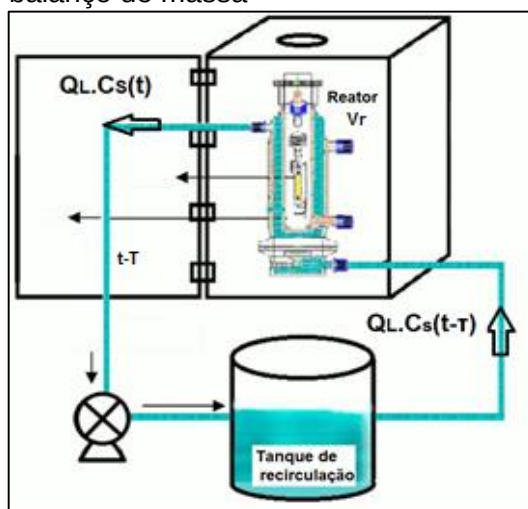
Neste equipamento existe um diluidor de amostras próprio, não sendo necessária a preparação de diversas concentrações do padrão. Por isso, eram programadas diferentes diluições. Dessa forma, foram obtidas as concentrações de CT e CI utilizando a interpolação das curvas analíticas (área do pico versus concentração) (NAPOLEÃO, 2011).

3.5 MODELAGEM CINÉTICA

O equacionamento do sistema foi feito por meio de um balanço de massa para o reator anular e o tanque de armazenamento do efluente (Figura 37). Para isso, considerou-se:

- Volume do reator e a temperatura da fase líquida constantes;
- Reator operando com mistura perfeita.

Figura 37: Parâmetros utilizados no balanço de massa



Sendo:

t = tempo de reação

τ = Tempo de recirculação

V_r = Volume do reator

Q_L = Vazão na fase líquida

C_i = Concentração inicial dos carbonos orgânicos totais

C_{is} = Concentração final dos carbonos orgânicos totais

Sendo $\tau = \frac{V_r}{Q_L}$, na equação 32 apresenta-se o balanço de massa:

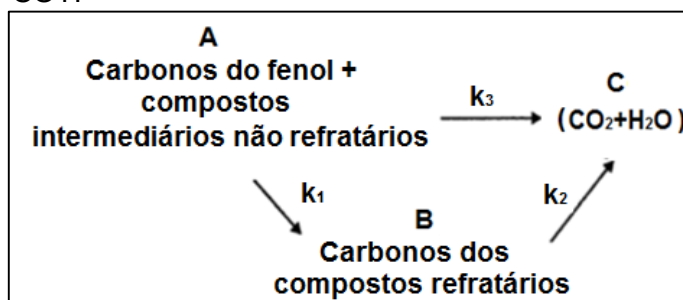
$$Q_L C_{is}(t - \tau) - r_A V_r = Q_L C_i(t) + \frac{dC_{is}}{dt} V_r \quad (32)$$

Considerando $\tau \ll t$ e eliminando V_r , resulta na Equação 33:

$$-\frac{dC_A}{dt} = r_A \quad (33)$$

Em seguida aplicando o modelo cinético agrupado (Figura 38):

Figura 38: Modelo reacional para conversão do COT.



Fonte: PINTARet *et al.* (2004); KIEV *et al.* (2014).

A espécie “A” engloba o contaminante inicial (fenol) e os intermediários propensos a oxidação (não refratários). “B” representa todas as espécies orgânicas refratárias resultantes da oxidação de “A”. “C” compreende todo o dióxido de carbono formado da oxidação completa das espécies orgânicas (mineralização completa, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) (NAPOLEÃO, 2011).

Considerando:

- C_A : Concentração em carbono residual do fenol mais intermediários não refratários;
- C_B : Concentração em carbono dos intermediários refratários;

C_A e C_B , podem ser expressas conforme as Equações 34 e 35, e representam as concentrações de carbono residuais relativas à concentração de carbono orgânico total no tempo zero (COT_0):

$$C_A = \frac{[\text{Carbono dos fenol mais intermediários não-refratários}]}{[\text{COT}_0]} \quad (34)$$

$$C_B = \frac{[\text{Carbono de intermediários refratários}]}{[\text{COT}_0]} \quad (35)$$

O modelo reacional apresentado na Figura 38 pode ser expresso pelas equações diferenciais 36 e 37, considerando o reator de bancada operando com mistura perfeita com volume líquido e temperatura constantes, tendo assim o fluxo mássico de acúmulo de cada componente é igual ao fluxo reacional (equação 31).

$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_3 + k_1)C_A \quad (36)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (37)$$

As equações 36 e 37 foram integradas levando-se em consideração as informações descritas pelas equações 34 e 35. Desta forma, as equações que demonstram o perfil de concentração de C_A e C_B foram obtidas, respectivamente (Apêndice D).

$$C_A = e^{-(k_3+k_1)t} \quad (38)$$

$$C_B = \frac{k_1}{k_3+k_1-k_2} [e^{-k_2 t} - e^{-(k_3+k_1)t}] \quad (39)$$

As equações 38 e 39 foram combinadas, onde:

$$C_r = C_A + C_B \quad (40)$$

e que em $t = 0$, $C_{A0} = 1$ e $C_{B0} = 0$ (condição para equação 40), assim,

$$\frac{COT}{COT_0} = C_r = \frac{k_3-k_2}{k_3+k_1-k_2} e^{-(k_3+k_1)t} + \frac{k_1}{k_3+k_1-k_2} e^{-k_2 t} \quad (41)$$

A descrição do teor de COT presente na fase líquida em função do tempo de reação, segundo o modelo proposto, está representado pela Equação 39. A partir desta equação, uma interpolação não linear foi aplicada aos dados experimentais de modo a obter os valores das constantes cinéticas (k_1 , k_2 e k_3), utilizando a ferramenta solver do Microsoft Office Excel, mediante minimização da soma quadrática dos resíduos.

3.6 TOXICIDADE

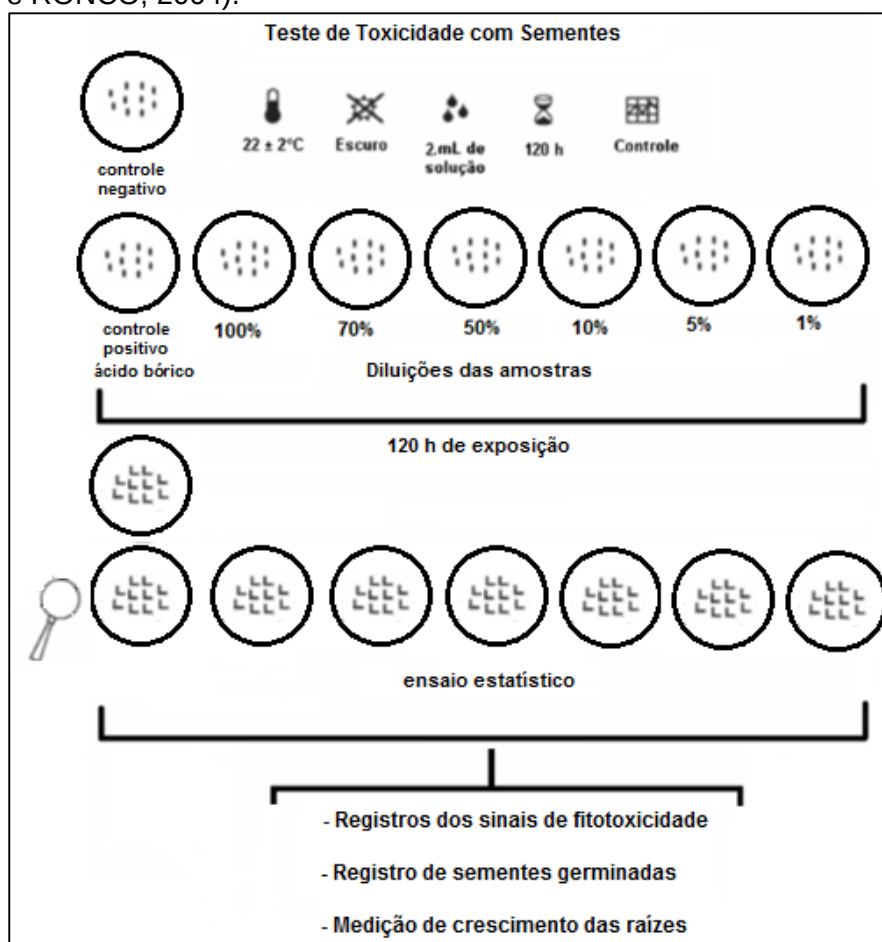
3.6.1 Análise da toxicidade de sementes

Para os bioensaios de germinação foram utilizados as sementes de *Impatiens balsamina* (balsamina), *Celosia cristata* (crista de galo), alface (*Lactuca sativa* L.) e trigo (*Americano Hard*). As sementes foram expostas aos efluentes com diferentes concentrações do composto poluente, por um período de 120 horas não se tendo

efetuado qualquer reposição das soluções. Foram utilizadas placas de Petri e papel filtro como meio suporte. Nos ensaios usaram-se soluções de efluentes sintéticos com diferentes concentrações que correspondiam a 100%; 70%; 50%; 10%; 5% e 1%, da concentração do efluente original. A água foi utilizada como controle negativo, e o Boro, na forma de uma solução de ácido bórico, como controle positivo, no teste de sensibilidade de acordo com a metodologia proposta no ASTM E 1963-02 (2003). Após este período foi avaliado o número de sementes germinadas em cada placa bem como o comprimento das radículas. Só foram consideradas válidas as replicatas onde o controle negativo teve germinação superior ou igual a 90%.

Foram colocadas 10 sementes/grãos e 2 mL dos efluentes em cada placa e os ensaios foram realizados em triplicata (Figura 39).

Figura 39: Resumo da técnica de bioensaio com sementes de balsamina, crista de galo, alface e trigo (Adaptado de SOBRERO e RONCO, 2004).



As placas de Petri dos ensaios de testes de toxicidade foram mantidas à temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, na ausência da luz.

Para a determinação da toxicidade calculou-se o índice de germinação após a exposição das sementes ao poluente, num período correspondente a 120 horas e registrando a resposta através de medidas do comprimento das raízes e do número de sementes que germinaram. Este método sugerido por Yerushalmi *et al.* (2003) foi aplicado utilizando-se sementes de alface da espécie *Lactuca sativa* em diferentes concentrações que variaram de 3 a 100% de ingrediente ativo.

Para este trabalho, os pontos finais de avaliação selecionados foram o percentual de germinação e o percentual de inibição de crescimento. O percentual de germinação foi calculado através do registro de sementes que germinaram normalmente, considerando como critério, o aparecimento efetivo da raiz. A inibição de crescimento foi determinada através das medidas do comprimento total, comprimento do hipocótilo (região localizada abaixo dos cotilédones até o nó, uma região mais grossa entre o hipocótilo e a radícula) e radícula (região abaixo do nó que se estende até o final da raiz) dos indivíduos e sua diferença percentual em relação ao comprimento, mensurado nos indivíduos presentes no controle negativo.

A partir dos dados de germinação e comprimento da raiz foi calculado o índice de crescimento relativo (ICR) e o índice de germinação (IG). Para o cálculo de cada um dos índices recorreu-se às relações indicadas pelas equações 42 e 43, respectivamente (YOUNG *et al.*, 2012; ELGHNIJI *et al.*, 2012).

$$ICR = \frac{(CRA)}{(CRC)} \quad (42)$$

$$IG = ICR \frac{(SGA)}{(SGC)} \times 100 \quad (43)$$

sendo,

CRA é o comprimento da raiz total na amostra,

CRC é o comprimento da raiz total no controle negativo,

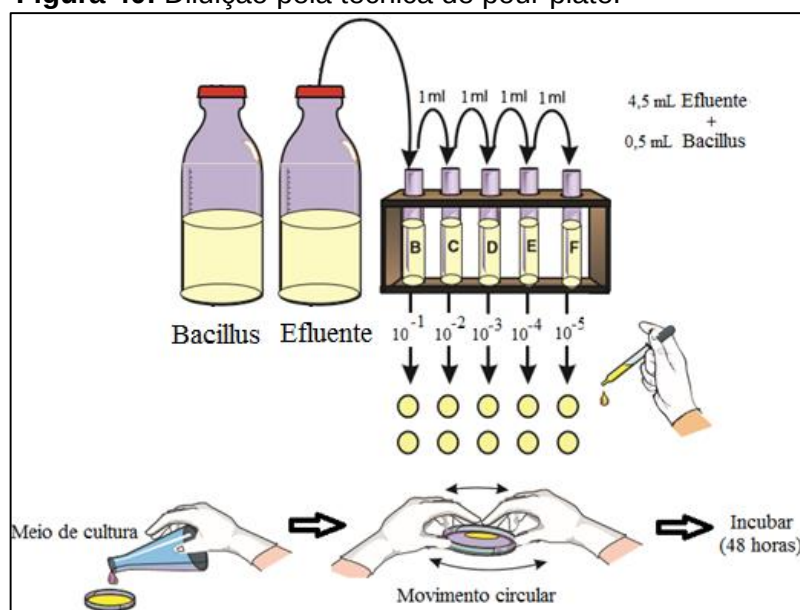
SGA é o número de sementes germinadas da amostra e

SGC é o número de sementes germinadas no controle negativo.

3.6.2 Análise da toxicidade microbiológica

A avaliação da toxicidade microbiana foi realizada utilizando uma bactéria esporulada pela técnica de plaqueamento em profundidade, chamada de '*Pour-Plate*'. A bactéria (*Bacillus polymyxa*) foi previamente cultivada por 48 horas a 35°C em frasco de Roux contendo 250 mL de meio de cultura agar nutritivo (AN). Após esse período os microrganismos foram removidos da superfície do meio solidificado com auxílio de água estéril e então preparada uma suspensão de células numa concentração de 10^5 células/mL. Foi efetuada diluições sucessivas do efluente (1:10, 1:100, 1:1000, 1:10000 e 1:100000) e após diluição foram transferidos de cada diluição 4,5 mL para um tubo de ensaio e adicionado 0,5 mL da solução contendo os microrganismos. De cada tubo de ensaio foi retirado 1 mL de solução que foi posteriormente introduzida numa placa de Petri e adicionada o meio de cultura (Figura 40).

Figura 40: Diluição pela técnica de pour plate.



Fonte: Adaptado de PEPPER e GERBA, 2011.

O meio de cultura utilizado foi o AN, previamente esterilizado e mantido a cerca de 40-45°C. A homogeneização do inoculado foi feita com movimentos suaves em forma de “8” sobre a bancada, garantindo que o meio não solidificava antes da homogeneização.

Após incubação o número de microrganismos foi contabilizado efetuando o cálculo com base no número de colônias encontradas em função da diluição (Equação 44).

$$\text{Número de colônias} \div \text{diluição} = \text{UFC em 1 mL} \quad (44)$$

3.7 LOCAL DE COLETA DO EFLUENTE REAL E CARACTERIZAÇÃO

Os efluentes foram coletados em uma indústria de abrasivos revestidos localizada em Pernambuco, com capacidade de processamento 600.000 m²/mês de lixas a base de resinas fenólicas. O ponto de coleta consistiu da saída do sistema de tratamento primário. Esses efluentes foram devidamente caracterizados, quando do seu ponto de geração nos processos existentes na indústria.

Para limpeza das vidrarias utilizaram-se, respectivamente, detergente neutro (Extran®) a 2% durante 24 horas, água destilada, ácido nítrico 15% também por 24 horas e água destilada novamente.

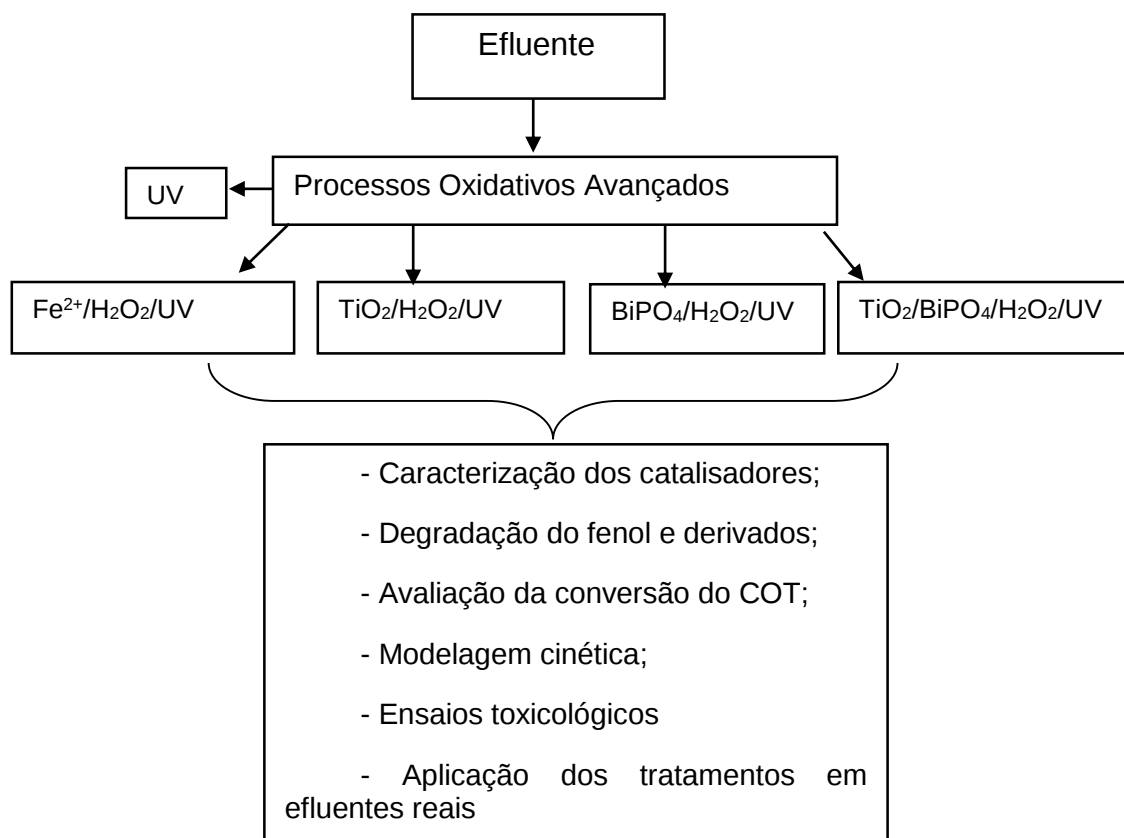
3.7.1 Caracterização do efluente: análise físico-química

As amostras foram coletadas da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da indústria de abrasivos e analisadas de acordo com a metodologia *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMWW) os seguintes parâmetros de qualidade: Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Oxigênio Dissolvido (OD), Carbono Orgânico Total (COT), Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Voláteis (STV), Sólidos Totais Fixos (STF), cloreto, óleos e graxas(O&G), Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Totais Voláteis (SSTV), Sólidos Suspensos Totais Fixos (SSTF), Sólidos Decantáveis (SD), Nitrito, Nitrogênio Amoniacal, Sulfato, Fósforo, condutividade, pH e ainda avaliar a presença de alguns metais (ferro).

3.8 FLUXOGRAMA COM AS PRINCIPAIS ETAPAS EXPERIMENTAIS

Para melhor visualização das diferentes etapas do trabalho, apresenta-se na Figura 41 um diagrama organizacional com a seqüência dinâmica do estudo executado durante a parte experimental.

Figura 41: Fluxograma ilustrando as etapas de trabalho executadas



Fonte: Autor

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 VALIDAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS: ANÁLISE POR CLAE

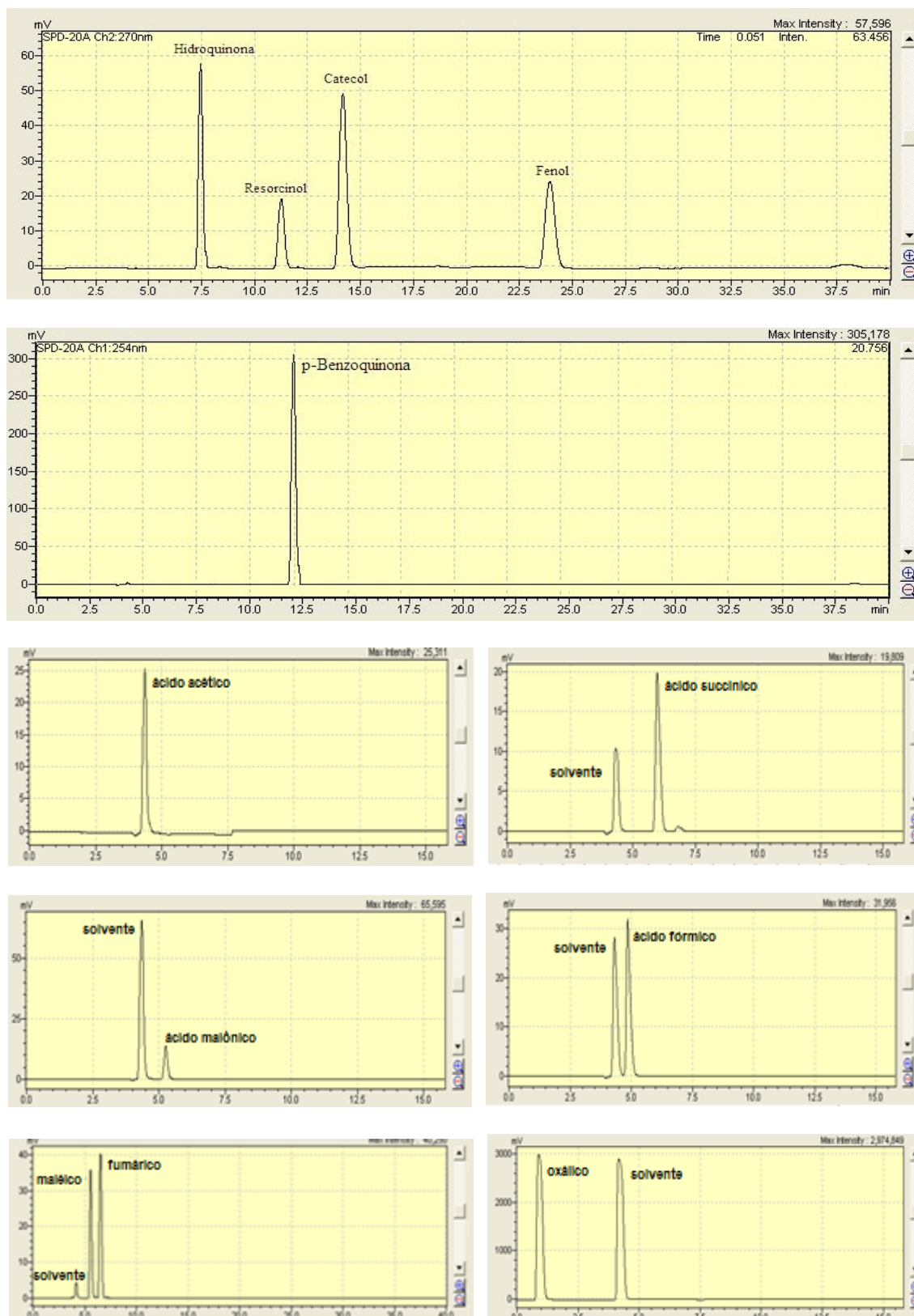
Para garantir a qualidade e confiabilidade dos resultados foi necessário também proceder à sua validação para as condições experimentais que vão ser usadas na análise de amostras reais. Os parâmetros de validação analisados para cada um dos compostos estudados foram a linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão. Para o efeito, efetuaram-se, para cada um dos compostos estudados, curvas analíticas recorrendo à injeção de soluções padrão com diferentes concentrações. Nos cromatogramas obtidos, os compostos eram identificados através dos correspondentes tempos de retenção. As condições experimentais utilizadas neste trabalho para os tempos de retenção e comprimentos de onda estão expostos na Tabela 16.

Tabela 16: Condições experimentais utilizadas na análise por CLAE neste trabalho.

Composto	Tempo de retenção (min)	Comprimento de onda (nm)
Ácido oxálico	1,5	254
Ácido acético	5,3	254
Ácido malônico	5,4	254
Ácido sucínico	6,4	254
Ácido maléico	6,5	254
Ácido fumárico	7,0	254
Hidroquinona	7,5	270
Resorcinol	11,8	270
p-Benzoquinona	12,0	254
Catecol	14,5	270
Fenol	24,5	270

Na Figura 42 estão apresentados os cromatogramas obtidos para os respectivos padrões do fenol e para os intermediários aromáticos. Os picos cromatográficos eram bem definidos e apresentavam semelhança aos apresentados na literatura por Zazo *et al.* (2006) e Timbani (2011).

Figura 42: Cromatogramas obtidos para os padrões dos compostos aromáticos hidroquinona, resorcinol, catecol e fenol observados no comprimento de onda de 270 nm, p-benzoquinona e todos os ácidos orgânicos no comprimento de onda de 254nm.



Nas Tabelas 17 a 20 representam-se os valores das áreas médias correspondentes a cada pico cromatográfico, obtidas para os compostos estudados, a diferentes níveis de concentração, bem como os correspondentes desvios padrão. As tabelas com os valores das áreas para cada concentração e para cada composto são vistas no Apêndice A.

Tabela 17: Média das áreas dos picos, desvio padrão para os compostos fenólicos na faixa de 2 a 50 mg·L⁻¹.

Concentração (mg·L ⁻¹)	Hidroquinona		Resorcinol		Catecol		Fenol		p-Benzoquinona	
	Áreas	DP	Áreas	DP	Áreas	DP	Áreas	DP	Áreas	DP
2	51922,70	2573,10	32922,57	636,47	1256027,00	2613,05	43564,14	780,5354	131550,00	6802,57
4	68481,60	1324,33	45034,00	457,79	1755962,00	3668,99	62930,10	1193,05	182709,00	18717,00
6	12150,00	6986,97	77884,71	1042,89	2004574,00	7154,21	113200,00	2368,92	299113,00	3851,94
8	138349,30	6606,99	86451,57	1012,81	2541124,00	8007,27	134572,00	3769,14	321727,29	10955,36
10	151738,40	11371,37	94391,29	1591,30	3069925,00	55565,60	147163,00	1850,70	356220,00	31984,30
20	302558,00	26264,87	185109,90	1871,21	3549823,00	69809,40	287439,00	3727,93	902099,00	177062,00
30	487621,00	26758,01	273835,90	4102,80	4012009,00	28697,30	499257,00	8881,28	1297997,00	73509,60
50	809446,00	31562,95	435963,00	4116,91	4959328,00	63933,30	794661,00	15918,10	2051567,00	101236,00

DP=Desvio Padrão

Tabela 18: Média das áreas dos picos, desvio padrão para os compostos fenólicos na faixa de 50 a 200 mg·L⁻¹.

Concentração (mg·L ⁻¹)	Hidroquinona		Resorcinol		Catecol		Fenol		p-Benzoquinona	
	Áreas	DP	Áreas	DP	Áreas	DP	Áreas	DP	Áreas	DP
50	812129,70	24150,23	430572,10	8709,22	1256027,00	2613,05	850261,30	13198,83	2138699,00	98716,50
70	1136284,00	116744,8	580506,90	5223,42	1755962,00	3668,99	1189557,00	5189,10	3287104,00	445259,00
80	1225962,00	78528,67	657794,00	8793,88	2004574,00	7154,21	1340024,00	15859,80	3946943,00	577753,00
100	1538504,00	72118,44	893812,60	3288,41	2541124,00	8007,27	1677506,00	28119,60	5110530,00	632556,00
120	1914175,00	120595,4	969972,90	5898,16	3069925,00	55565,60	1959483,00	37085,20	624658,43	47903,95
140	2137177,00	108667,4	1126298,00	13799,33	3549823,00	69809,40	2254431,00	32703,60	7414542,00	1070399,00
160	2538715,00	212034,7	1238906,00	25319,09	4012009,00	28697,30	2599719,00	41620,70	8484984,00	1103733,00
200	2936582,00	343499,7	1524643,00	16892,22	4959328,00	63933,30	3223542,00	57027,10	10608940,00	1189981,00

DP=Desvio Padrão

Tabela 19: Média das áreas dos picos, desvio padrão para os ácidos alifáticos na faixa de 2 a 50 mg·L⁻¹.

Concentração (mg·L ⁻¹)	Oxálico		Acético		Malônico		Succínico		Maléico		Fumárico	
	Áreas	DP	Áreas	DP	Áreas	DP	Áreas	DP	Áreas	DP	Áreas	DP
2	235182,43	2768,01	2721,14	71,57	2016,43	297,01	2127,26	192,35	347217,90	15107,09	428925,98	12335,40
4	262974,53	20265,61	4527,57	391,57	6029,57	1079,21	4307,50	339,59	658658,50	10688,65	817603,66	9865,53
6	386626,20	8251,04	7123,90	660,84	8610,43	471,87	6466,10	588,66	1008887,85	16600,29	1260773,04	15512,77
8	407068,33	14634,44	9646,19	1493,79	11836,55	799,23	9083,52	1037,70	1330260,32	29341,60	1663472,31	35624,50
10	447534,57	15245,43	11929,12	1961,37	15445,07	413,23	11231,76	986,59	1660440,49	88619,19	2094850,22	78470,15
20	613616,33	29803,90	24874,14	2293,15	34086,29	1434,33	22216,24	1979,46	3403351,25	110874,36	4307114,53	74009,61
30	793383,17	47344,49	41114,38	2523,83	50980,90	694,30	33464,12	3590,85	4998293,11	44834,36	6277540,83	52671,89
50	1173716,71	32970,82	67266,29	67266,29	84904,29	2283,77	61137,93	806,38	8097816,86	96037,14	10201158,07	114031,80

DP=Desvio Padrão

Tabela 20: Média das áreas dos picos, desvio padrão para os ácidos alifáticos na faixa de 50 a 200 mg·L⁻¹

Concentração (mg·L ⁻¹)	Oxálico		Acético		Malônico		Succínico		Maléico		Fumárico	
	Áreas	DP	Áreas	DP	Áreas	DP	Áreas	DP	Áreas	DP	Áreas	DP
50	1171692,88	33876,11	67127,76	6147,18	85592,42	1948,06	61070,93	785,280	8171150,76	56834,04	10211326,90	104411,30
70	1549280,00	44728,14	94706,86	9128,86	118042,95	2185,03	82555,36	6497,04	11429679,83	94637,01	14355636,95	160405,40
80	1807353,00	142912,66	106438,00	6692,97	137677,31	1622,48	92786,81	9962,44	12750312,76	231516,60	16096195,79	143770,20
100	204028,93	61874,48	133275,81	5872,99	172981,24	1298,05	120106,55	6017,44	16050504,14	68090,11	20123469,38	190887,40
120	2330210,36	25542,98	159243,00	9515,32	204785,10	784,11	145498,95	2648,36	19547967,95	447319,80	24258019,52	194513,70
140	2873060,00	95684,14	184772,50	10631,00	248653,57	1519,35	167922,38	6444,44	22159923,90	137563,30	27300731,52	1222039,00
160	3072636,95	46340,01	208787,38	12412,06	277197,62	55177,56	193894,83	5907,38	25329118,52	1108889,00	31577264,29	304553,70
200	3843192,98	94447,74	258206,93	16114,99	347400,38	1829,14	242449,81	3461,73	31523866,33	514551,10	39690874,90	694877,20

DP=Desvio Padrão

Tabela 21: Teste de Grubb's para os compostos fenólicos na faixa de 2 a 50 mg·L⁻¹

Concentração (mg·L ⁻¹)	Hidroquinona		Resorcinol		Catecol		Fenol		p-Benzoquinona	
	G<	G>	G<	G>	G<	G>	G<	G>	G<	G>
2	1,49	1,44	1,32	0,97	1,54	1,53	1,89	1,04	1,16	1,06
4	1,95	0,88	1,39	1,48	1,08	1,84	1,09	1,53	1,21	1,34
6	1,12	1,85	1,85	1,02	0,87	1,06	1,06	1,13	1,19	1,97
8	1,83	1,31	1,04	1,62	1,02	1,48	1,02	1,42	0,85	1,64
10	0,93	1,65	0,23	1,39	1,31	1,31	1,43	0,97	1,71	1,11
20	0,95	1,91	1,55	1,03	1,23	0,81	0,88	1,99	0,85	1,12
30	1,34	1,18	1,33	1,19	1,85	1,04	0,77	1,57	1,19	1,29
50	1,73	1,64	1,80	1,36	1,15	1,76	1,86	0,96	1,18	2,00

G<=Grubb's menor; G>=Grubb's maior

Tabela 22: Teste de Grubb's para os compostos fenólicos na faixa de 50 a 200 mg·L⁻¹

Concentração (mg·L ⁻¹)	Hidroquinona		Resorcinol		Catecol		Fenol		p-Benzoquinona	
	G<	G>	G<	G>	G<	G>	G<	G>	G<	G>
50	1,86	0,71	1,38	1,53	1,54	1,53	0,01	0,81	1,23	0,95
70	1,46	1,42	0,86	1,43	1,07	1,84	1,44	1,42	0,97	1,50
80	1,25	1,27	1,39	1,56	0,87	1,06	1,96	0,58	0,91	1,10
100	1,69	0,96	2,01	0,50	1,02	1,47	1,83	1,15	1,06	1,28
120	1,61	1,41	1,71	1,59	1,31	1,31	1,07	1,66	1,09	1,38
140	1,71	1,03	1,91	0,92	1,23	0,81	0,98	1,14	0,97	1,24
160	1,66	1,36	1,99	1,02	1,85	1,04	0,99	1,28	1,00	1,13
200	1,43	0,91	1,53	1,30	1,15	1,76	0,89	1,21	0,98	1,13

G<=Grubb's menor; G>=Grubb's maior; DP=Desvio Padrão

Valores de Grubbs máximos e mínimos calculados para as áreas dos picos obtidas para o fenol e produtos intermediários (valor crítico de 2,020 (para n = 7 e p ≤ 0,05).

Tabela 23: Teste de Grubb's para os ácidos alifáticos na faixa de 2 a 50 mg·L⁻¹.

Concentração (mg·L ⁻¹)	Oxálico		Acético		Malônico		Succínico		Maléico		Fumárico	
	G<	G>	G<	G>	G<	G>	G<	G>	G<	G>	G<	G>
2	1,474	1,478	1,148	0,766	0,939	1,446	1,083	1,210	1,043	1,203	1,289	1,046
4	1,032	1,805	1,322	1,053	0,753	1,867	1,112	1,468	0,903	1,942	1,382	1,708
6	1,995	0,970	0,558	1,747	1,358	1,470	0,972	1,362	1,443	1,211	1,799	0,895
8	1,672	1,215	0,400	1,869	0,062	1,024	1,098	1,005	1,798	1,225	1,841	1,022
10	1,080	1,088	1,556	0,840	1,238	0,904	1,059	1,621	1,888	0,763	1,495	0,795
20	1,774	0,986	1,000	1,606	0,808	1,546	1,063	1,057	1,969	1,283	0,999	1,954
30	0,785	1,970	0,271	1,033	1,229	1,476	1,088	0,913	1,782	1,387	1,824	1,416
50	0,915	1,818	0,686	2,00	1,066	1,299	1,285	1,220	1,782	1,024	1,986	0,774

G<=Grubb's menor; G>=Grubb's maior

Tabela 24: Teste de Grubb's para os ácidos alifáticos na faixa de 50 a 200 mg·L⁻¹.

Concentração (mg·L ⁻¹)	Oxálico		Acético		Malônico		Succínico		Maléico		Fumárico	
	G<	G>	G<	G>	G<	G>	G<	G>	G<	G>	G<	G>
50	0,874	1,801	1,181	2,019	1,107	1,525	1,205	1,324	1,508	1,403	1,400	1,560
70	1,037	1,743	1,502	1,857	0,278	1,060	1,403	0,701	1,609	1,294	1,196	1,538
80	1,646	1,035	1,676	1,729	0,918	1,357	1,177	0,607	2,097	0,670	0,924	1,350
100	1,059	1,531	2,014	0,917	1,679	1,116	1,868	0,626	0,880	1,099	1,030	1,186
120	1,923	0,884	1,452	0,893	1,109	1,141	1,677	0,659	1,025	1,882	1,781	1,023
140	1,599	0,868	1,660	1,177	1,316	1,081	1,489	0,839	1,353	1,289	1,676	0,801
160	0,953	1,593	1,380	1,196	0,048	0,043	2,000	0,859	1,374	2,003	1,995	1,094
200	1,517	1,393	1,290	1,026	1,202	0,017	2,000	0,731	1,912	0,866	1,782	1,033

G<=Grubb's menor; G>=Grubb's maior

*Valores de Grubbs máximos e mínimos calculados para as áreas de pico obtidas para os ácidos carboxílicos (valor crítico de 2,020 (para n = 7 e p ≤ 0,05) ou seja, não foram encontrados "outliers")

Pelos dados representados nas tabelas anteriores observa-se que tanto o $G >$ quanto o $G <$ estão abaixo do valor G crítico que, para um número equivalente a sete medições e com um nível de confiança de 95% deve ser inferior ao valor de 2,020 (NETO, 2002). Desta forma não houve discrepâncias de valores pelo que não foram encontrados “outliers”.

Após o traçado das retas das curvas analíticas, verificou-se a linearidade nas faixas de 2 a 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 50 a 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

4.1.1 Análise da linearidade

A linearidade do método foi avaliada pelas curvas analíticas de cada composto, considerando-se o coeficiente de correlação (R^2) obtido pela regressão linear. As representações gráficas das curvas analíticas para cada um dos compostos podem ser visualizadas no apêndice B.

Na Tabela 25 apresentam-se os intervalos lineares para cada um dos compostos estudados, assim como a equações das retas e os coeficientes de correlações (R^2) obtidos.

Tabela 25: Faixa de trabalho para cada composto, equação da reta e coeficiente de correlação (R^2) obtidos.

COMPOSTO	Faixa linear ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Equacao da reta	R^2
Hidroquinona	2 a 50	$y=15855,0x+8801,3$	0,9973
	50 a 200	$y=14599,0x+10104,0$	0,9936
Resorcinol	2 a 50	$y=8414,6x+17212,0$	0,9984
	50 a 200	$y=7262,1x+92673,0$	0,9916
Catecol	2 a 50	$y=24716,0x+21550,0$	0,9967
	50 a 200	$y=24912,0x+30473,0$	0,9994
p-benzoquinona	2 a 50	$y=42217,0x+21550,0$	0,9967
	50 a 200	$y=56450,0x-585213,0$	0,9995
Fenol	2 a 50	$y=15822,0x+3240,3$	0,9958
	50 a 200	$y=15698,0x+81536,0$	0,9996
Ácido Oxálico	2 a 50	$y=18971,0x+231215,0$	0,9906
	50 a 200	$y=17552,0x+315495,0$	0,9942
Ácido Acético	2 a 50	$y=1366,9x-1062,5$	0,9986
	50 a 200	$y=1273,2x+5147,5$	0,9996
Ácido Malônico	2 a 50	$y=1273,2x-1420,4$	0,9996
	50 a 200	$y=1761,2x-3609,0$	0,9991
Ácido Succínico	2 a 50	$y=1212,2x-944,6$	0,9972
	50 a 200	$y=1220,6x-2201,7$	0,9994
Ácido Maléico	2 a 50	$y=162559,0x+46539,0$	0,9995
	50 a 200	$y=156291,0x+416523,0$	0,9996
Ácido Fumárico	2 a 50	$y=204923,0x+51439,0$	0,9994
	50 a 200	$y=194116,0x+46539,0$	0,9992

Conforme pode ser verificado, todos os valores das correlações dos respectivos compostos foram acima 0,99, obedecendo aos padrões exigidos pela ANVISA ($R^2=0,99$) e pelo INMETRO ($R^2=0,90$) (RIBANI *et al.*, 2004; LANÇAS, 2009).

4.1.2 Análise de precisão

Com base nos resultados resumidos nas Tabelas 26 a 29, verificou-se então que todos os valores encontrados para os coeficientes de variância (CV) ou desvio padrão relativo (DPR) das replicatas, nas duas faixas lineares e para os respectivos compostos, foram aceitáveis. Segundo Horwitz e Albert (2006), um valor aceitável para o CV em até 20% dependendo da complexidade das amostras em análises de traços ou impurezas.

Tabela 26: Valores de CV obtidos para a faixa linear de 2 a 50 mg·L⁻¹ para : hidroquinona, resorcinol, catecol, p-benzoquinona e fenol.

Concentração (mg·L ⁻¹)	Coeficiente de variância (CV)				
	Hidroquinona	Resorcinol	Catecol	p-benzoquinona	Fenol
2	4,956	1,933	1,791	5,17	1,792
4	1,934	1,017	0,604	10,24	1,896
6	5,751	1,339	1,963	1,29	2,092
8	4,776	1,172	0,800	8,98	2,801
10	7,494	1,686	1,571	19,63	1,258
20	8,648	1,011	1,714	5,66	1,297
30	5,487	1,498	0,261	4,93	1,779
50	3,899	0,944	1,719	5,17	2,003

Tabela 27: Valores de CV obtidos para a faixa linear de 50 a 200 mg·L⁻¹ para hidroquinona, resorcinol, catecol, p-benzoquinona e fenol.

Concentração (mg·L ⁻¹)	Coeficiente de variância (CV)				
	Hidroquinona	Resorcinol	Catecol	p-benzoquinona	Fenol
50	2,89	2,02	0,23	11,35	1,55
70	10,27	0,90	0,23	13,96	0,44
80	6,40	1,34	0,39	14,73	1,18
100	4,69	0,37	0,31	12,30	1,68
120	6,30	0,61	1,99	0,77	1,89
140	5,08	1,22	2,16	14,53	1,45
160	8,35	2,04	0,79	13,13	1,60
200	11,70	1,01	1,42	11,34	1,77

Tabela 28: Valores de CV obtidos para a faixa linear de 2 a 50 mg·L⁻¹ para os ácidos oxálico, acético, malônico, succínico, maléico e fumárico.

Concentração (mg·L ⁻¹)	Coeficiente de variância (CV)					
	Oxálico	Acético	Malônico	Succínico	Maléico	Fumárico
2	1,18	2,63	14,73	9,04	4,35	2,87
4	7,71	8,65	17,90	7,88	1,62	1,20
6	2,13	9,28	5,48	9,10	1,65	1,23
8	3,60	15,49	6,75	11,42	2,21	2,14
10	3,41	16,44	2,68	8,78	5,34	3,75
20	4,86	9,22	4,21	8,91	3,26	1,72
30	5,97	6,14	1,36	10,73	0,90	0,82
50	2,81	6,81	2,69	1,32	1,19	1,12

Tabela 29: Valores de CV obtidos para a faixa linear de 50 a 200 mg·L⁻¹ para os ácidos oxálico, acético, malônico, succínico, maléico e fumárico.

Concentração (mg·L ⁻¹)	Coeficiente de variância (CV)					
	Oxálico	Acético	Malônico	Succínico	Maléico	Fumárico
50	2,89	9,16	2,28	1,29	0,70	1,02
70	2,89	7,41	1,85	7,87	0,83	1,12
80	7,91	6,29	1,18	10,74	1,82	0,89
100	3,06	4,41	0,75	5,01	0,42	0,95
120	1,10	5,98	0,38	1,82	2,29	0,80
140	3,33	5,75	0,61	3,84	0,62	4,48
160	1,51	5,94	19,91	3,05	4,38	0,96
200	2,46	6,24	0,53	1,43	1,63	1,75

4.1.3. Limite de Quantificação e Limite de Detecção

As Tabelas 30 a 33 apresentam os resultados de LQ e LD, respectivamente, para cada um dos compostos orgânicos analisados.

De acordo com os dados apresentados nas Tabelas 30 a 33, verificou-se uma boa detectabilidade e quantitatividade da metodologia para os compostos analisados.

Tabela 30: Limites de quantificação da curva analítica referentes aos compostos fenol, hidroquinona, catecol, resorcinol e p-benzoquinona nas concentrações (2 a 50 mg·L⁻¹) e (50 a 200 mg·L⁻¹).

Faixa	Limite de quantificação (LQ)				
	Fenol	Hidroquinona	Catecol	Resorcinol	p-benzoquinona
2-50	0,49	1,62	0,59	0,76	2,35
50-200	8,41	16,54	1,05	11,99	1,11

Tabela 31: Limites de detecção da curva analítica referentes aos compostos fenol, hidroquinona, catecol, resorcinol e p-benzoquinona nas concentrações (2 a 50 mg·L⁻¹) e (50 a 200 mg·L⁻¹).

Faixa	Limite de detecção (LD)				
	Fenol	Hidroquinona	Catecol	Resorcinol	p-benzoquinona
2-50	0,16	0,54	0,19	0,25	1,11
50-200	2,78	5,46	0,35	3,96	14,45

Tabela 32: Limites de quantificação da curva analítica referentes dos ácidos oxálico, acético, malônico, succínico, maléico e fumárico nas concentrações (2 a 50 mg·L⁻¹) e (50 a 200 mg·L⁻¹).

(mg·L ⁻¹)	Limite de quantificação (LQ)					
	Oxálico	Acético	Malônico	Succínico	Maléico	Fumárico
2-50	1,46	0,52	1,71	1,59	0,93	0,60
50-200	19,30	48,28	11,06	6,34	3,64	1,78

Tabela 33: Limites de detecção da curva analítica referentes aos compostos fenol, hidroquinona, catecol, resorcinol e p-benzoquinona nas concentrações (2 a 50 mg·L⁻¹) e (50 a 200 mg·L⁻¹).

(mg·L ⁻¹)	Limite de detecção (LD)					
	Oxálico	Acético	Malônico	Succínico	Maléico	Fumárico
2-50	0,48	0,17	0,56	0,524	0,31	0,20
50-200	6,37	15,93	3,65	2,12	1,20	1,78

4.1.4 Análise de exatidão

As Tabelas 34 e 35 apresentam os resultados da percentagem de recuperação obtidos para cada um dos compostos orgânicos.

Tabela 34: Resultados das recuperações médias, respectivamente em termo de concentração do fenol, hidroquinona, catecol, resorcinol e p-benzoquinona na faixa de trabalho compreendida entre 2 a 50 mg·L⁻¹ e 50 a 200 mg·L⁻¹.

Concentração (mg·L ⁻¹)	Fenol	Hidroquinona	Catecol	Resorcinol	p-Benzoquinona
2-6	84,82%	89,38%	85,25	84,09	86,85
2-10	98,26%	88,20%	99,44	90,35	94,84
2-30	95,86%	97,46%	94,75	99,58	97,73
50-70	94,09%	92,51%	98,98	92,51	97,73
50-100	99,15%	90,60%	99,27	91,38	94,51
50-140	98,41%	99,89%	98,83	99,32	91,90

Os valores da recuperação através da fortificação de amostras complexas devem estar entre 50 e 120%, para que um método possa ser considerado exato (LANÇAS, 2009; SOUZA, 2011; PERLATTI *et al.*, 2012).

Tabela 35: Resultados das recuperações médias respectivamente em termo das concentrações dos ácidos oxálico, acético, malônico, succínico, maléico e fumárico na faixa de trabalho compreendida entre 2 a 50mg·L⁻¹ e 50 a 200 mg·L⁻¹.

Concentração (mg·L⁻¹)	Oxálico	Acético	Malônico	Succínico	Maléico	Fumárico
2-6	88,49	90,87	97,39	87,31	96,93	94,70
2-10	96,41	88,99	59,04	98,01	95,18	95,37
2-30	67,04	85,55	52,91	52,07	99,28	95,96
50-70	56,81	95,21	92,55	99,61	98,70	96,97
50-100	54,72	94,72	82,54	97,67	98,10	95,53
50-140	60,50	95,67	81,65	97,33	99,70	98,82

Os resultados obtidos e apresentados nas Tabelas 34 e 35 mostraram que, para todos os compostos, foram alcançados percentuais de recuperação médios superiores ou iguais a 84%, demonstrando que todos os resultados ficaram dentro da faixa apropriada para que um método analítico seja considerado adequado.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES PREPARADOS

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS

As micrografias de varredura do catalisador (BiPO₄) ampliadas 7000 e 8000 vezes são mostradas nas Figuras 43 e 44. As imagens indicam que o BiPO₄ sintetizado pelo processo hidrotermal foi formado por um aglomerado de cristais, na forma cúbica e de tamanho irregular. As micrografias de varreduras corroboram com os dados de outros autores como Long *et al.* (2012), Wu *et al.* (2013) e Xu *et al.* (2013) que aplicaram os mesmos procedimentos da síntese do catalisador.

Ao lado de cada micrografia estão acoplados as respectivas análises de energia dispersiva de raios X (EDS). Os principais elementos encontrados foram o carbono, oxigênio, bismuto e fósforo. Vale salientar que em todos os espectros de EDS, a presença de ouro se deve à metalização das amostras e do carbono devido a fita de carbono onde a amostra fica sobreposta.

Figura 43: Micrografias de varreduras do BiPO_4 com EDS sintetizado com ampliação de 7000 vezes.

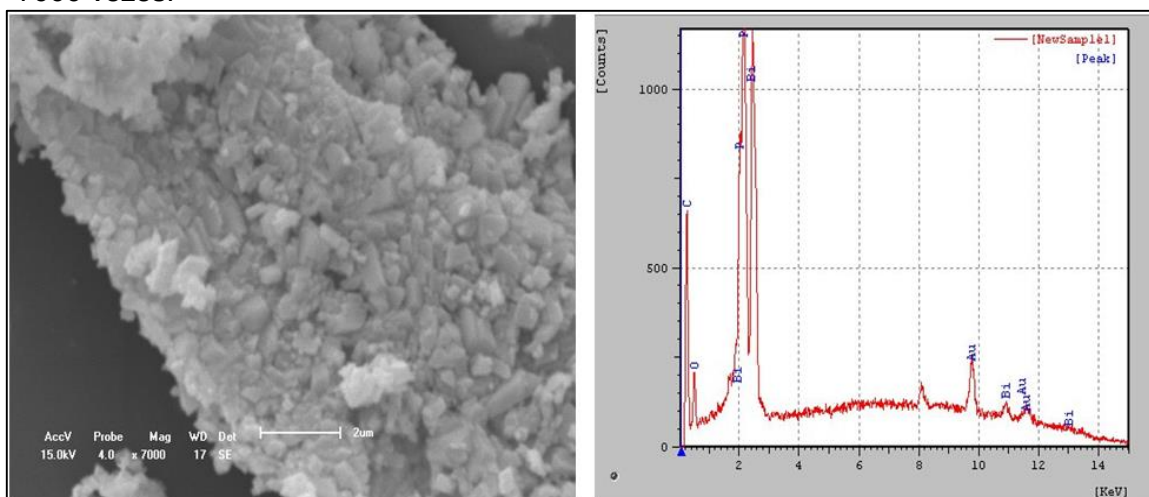
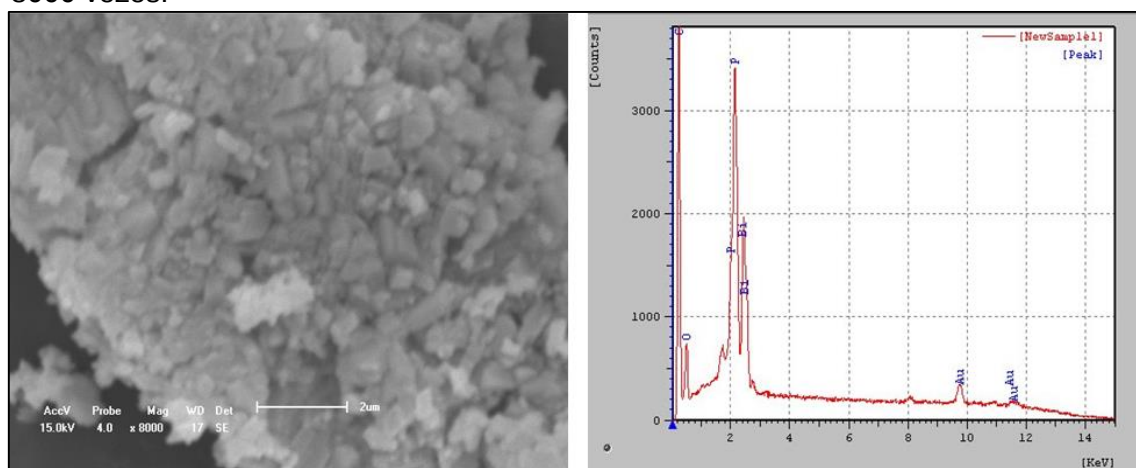


Figura 44: Micrografias de varreduras com EDS do BiPO_4 sintetizado com ampliação de 8000 vezes.



Nas Figuras 45 e 46 mostram-se as micrografias de varredura do BiPO_4 comercial, ampliadas em 7000 e 8000 vezes. O seu aspeto indica que o BiPO_4 comercial é formado por aglomerado de cristais na forma de bastonetes e esferas. Em comparação com o sintetizado, os cristais mostraram-se mais regulares. Nas análises energia dispersiva de raios X (EDS) do BiPO_4 comercial, encontraram-se a presença dos mesmos elementos: carbono, oxigênio, bismuto e fósforo. Os dados comparativos revelam que o catalisador sintetizado e o comercial são constituídos pelos mesmos elementos químicos.

Figura 45: Micrografias de varreduras com EDS do BiPO_4 comercial com ampliação de 7000 vezes.

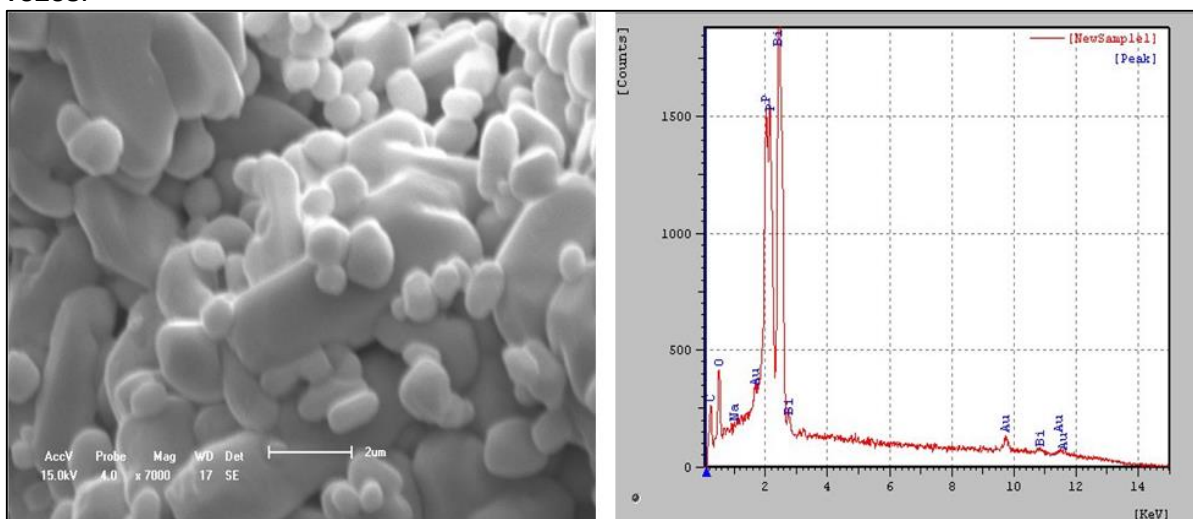
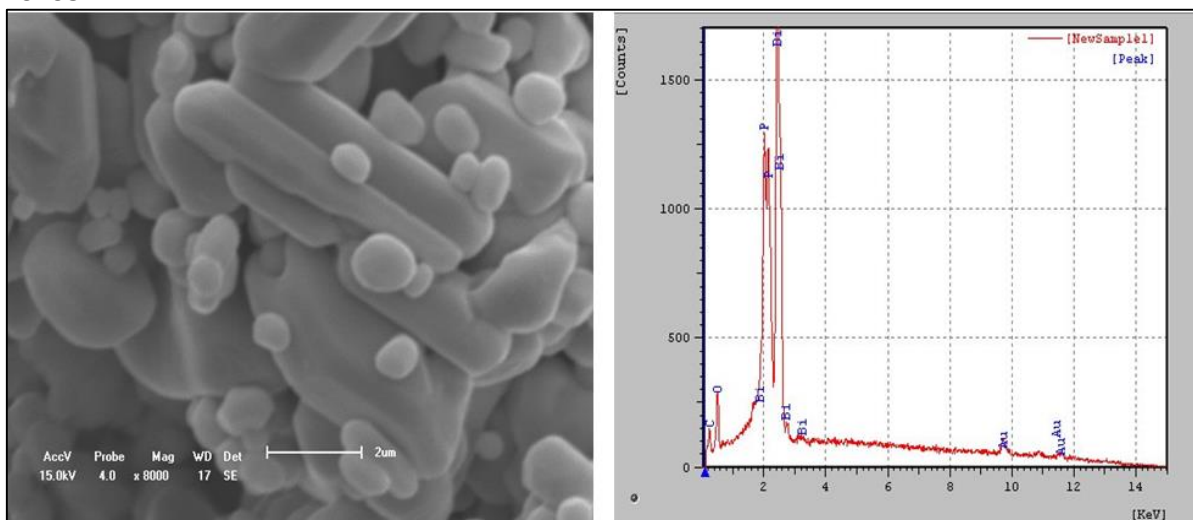


Figura 46: Micrografias de varreduras com EDS do BiPO_4 sintetizado com ampliação de 8000 vezes



Nas Figuras 47 e 48 são observadas as micrografias de varredura para o TiO_2 comercial ampliadas em 7000 e 8000 vezes. As imagens indicam que o TiO_2 comercial P25 da Degussa é formado por aglomerados de cristais bem agrupados e uniformes. Nas análises de energia dispersiva de raios X (EDS) do TiO_2 comercial, encontrou-se a presença dos seguintes elementos: carbono, oxigênio e titânio, apresentando similaridade com os resultados apresentados pelos autores Zhao *et al.* (2014) e Bem Luiz *et al.* (2012) que, de igual modo constatarem a existência de aglomerados de cristais homogêneos (forma e tamanho).

Figura 47: Micrografias de varreduras com EDS do TiO_2 comercial com ampliação de 7000 vezes.

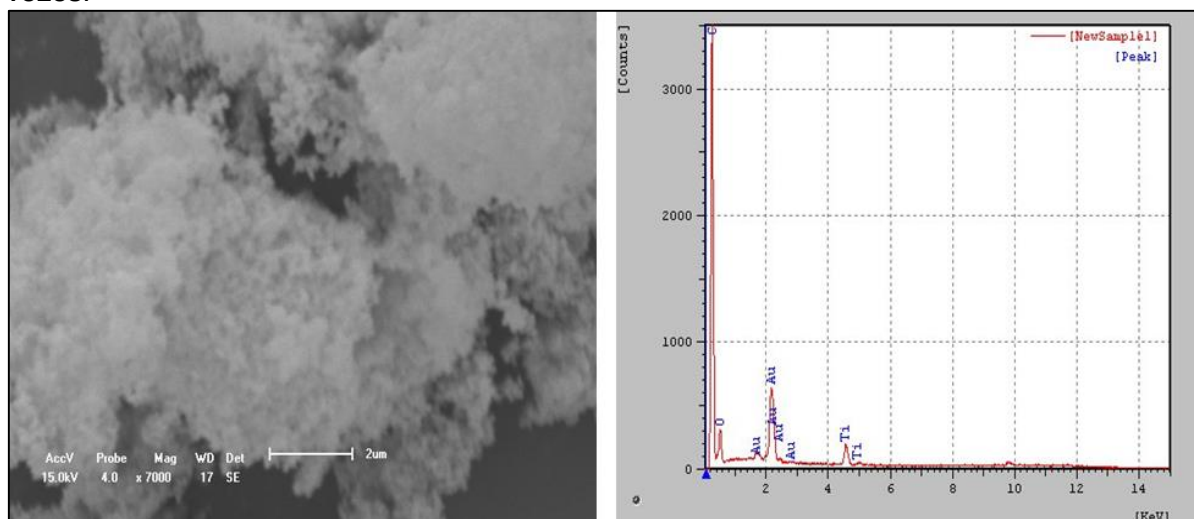
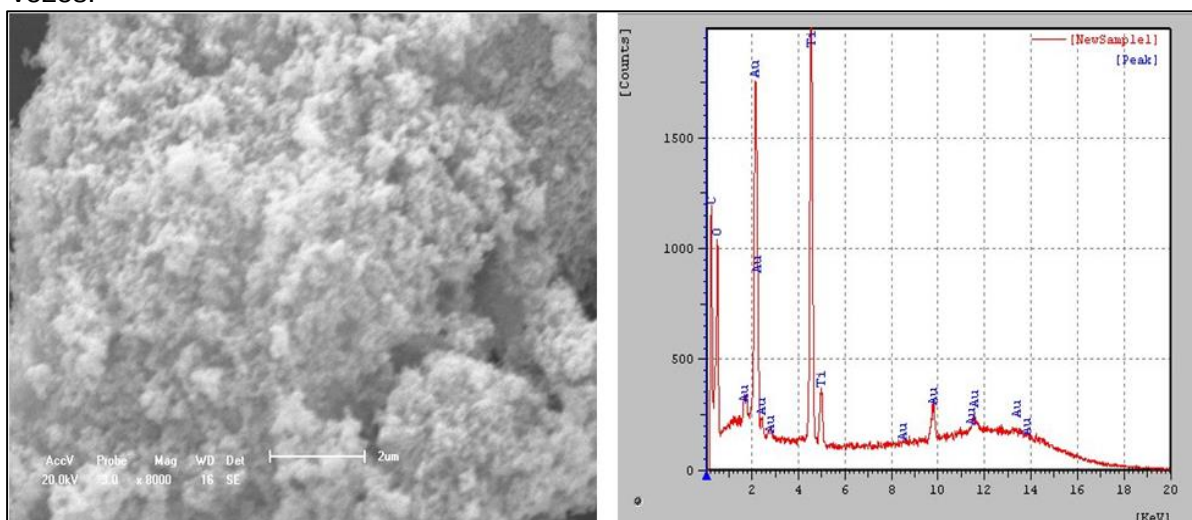
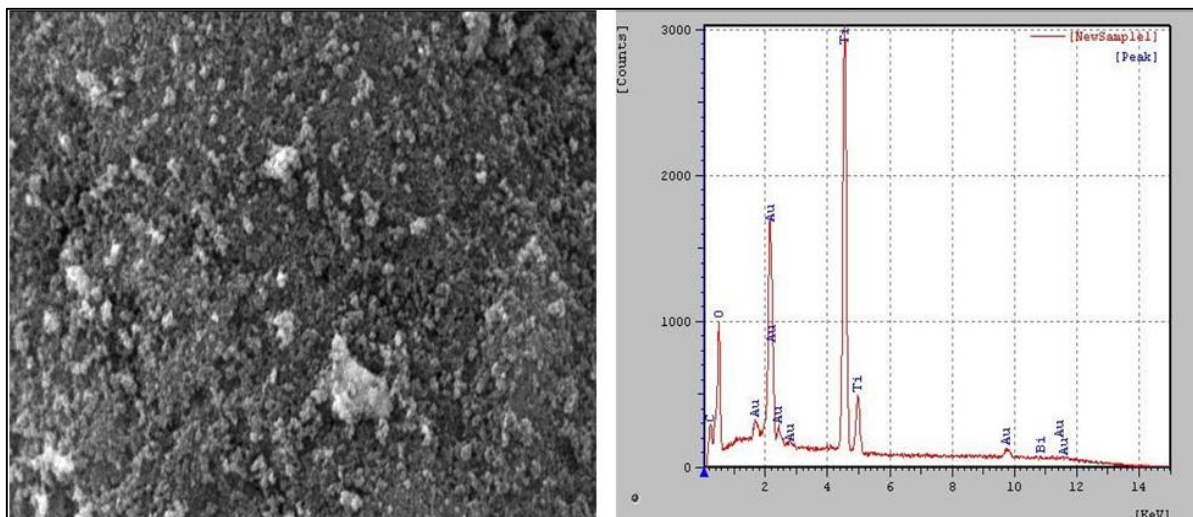


Figura 48: Micrografias de varreduras com EDS do TiO_2 comercial com ampliação de 8000 vezes.



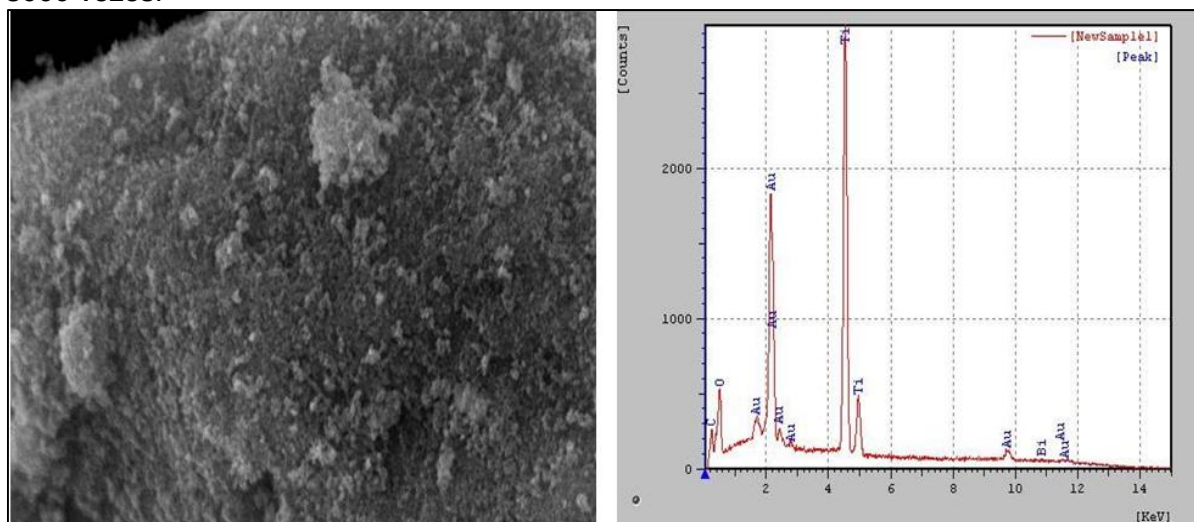
Nas Figuras 49 e 50 pode ser visto as micrografias de varredura com EDS do TiO_2 comercial, dopado com o BiPO_4 sintetizado e ampliadas 7000 e 8000 vezes.

Figura 49: Micrografias de varreduras com EDS do $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4$ sintetizado com ampliação de 7000 e 8000 vezes.



A textura do catalisador gerado a partir da impregnação do TiO_2 e BiPO_4 foram formadas por aglomerados de cristais bem agrupados e irregulares. Encontraram-se a presença dos elementos: titânio e bismuto. A presença do titânio foi mais representativa do que o bismuto, devido a impregnação e a relação de volume entre o TiO_2 e BiPO_4 (80%).

Figura 50: Micrografias de varreduras com EDS do $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4$ sintetizado com ampliação de 8000 vezes.



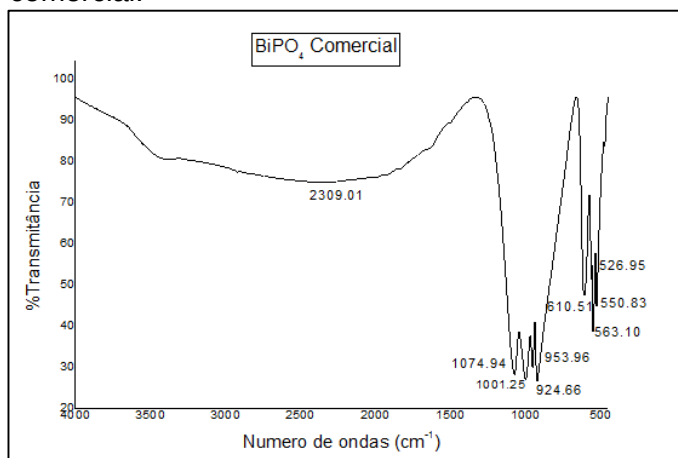
4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Cada ligação química normalmente tem uma única banda de absorção de energia, sendo possível através da análise da posição, largura e intensidade de

absorção de alguns picos característicos, identificar a composição do material (DÍAZ, 2013).

Apresenta-se na Figura 51 o espectro de FTIR para o BiPO_4 comercial.

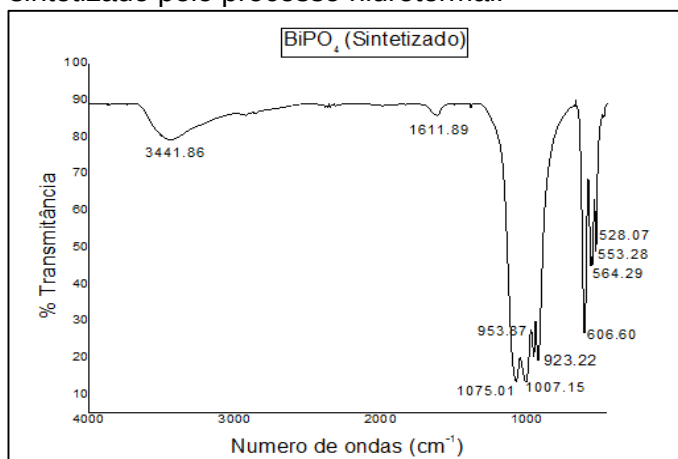
Figura 51: Espectro infravermelho do BiPO_4 comercial.



Foram identificadas quatro bandas centradas em torno dos 924,66; 953,96; 1001,25 e 1074,94 cm^{-1} as quais foram atribuídas à vibração assimétrica do alongamento da banda P-O resultante da distorção do grupo PO_4^{3-} . As bandas localizadas em 526,95; 550,83; 563,10 e 610,51 cm^{-1} deviam-se à assimetria da vibração de flexão O-P-O, do grupo PO_4^{3-} . Estas últimas são característicos das vibrações dos grupos fosfato na estrutura monoclinica do BiPO_4 . Os valores obtidos corroboram os dados reportados pelos autores Zhong *et al.* (2014) que realizaram estudos sobre fosfatos e observaram bandas centradas em torno de 923, 956, 1008 e 1072 cm^{-1} devido às vibrações assimétricas do alongamento da banda P-O, e bandas localizadas em torno de 528, 556 e 603 cm^{-1} características da vibração de flexão O-P-O. No espectro obtido foi ainda observada uma banda na região dos 2309,01 cm^{-1} . Essa não é uma banda característica do material estudado, indicando a presença de CO_2 como ruído de fundo do equipamento utilizado (ALMEIDA *et al.*, 2003).

Na Figura 52 representa-se o espectro de FTIR do BiPO_4 sintetizado. Tal como acontece com o BiPO_4 comercial registaram-se quatro bandas centradas em torno de 923,22; 953,87; 1007,15 e 1075,01 cm^{-1} que são atribuídas à vibração assimétrica do alongamento da banda P-O proveniente da distorção do grupo PO_4^{3-} .

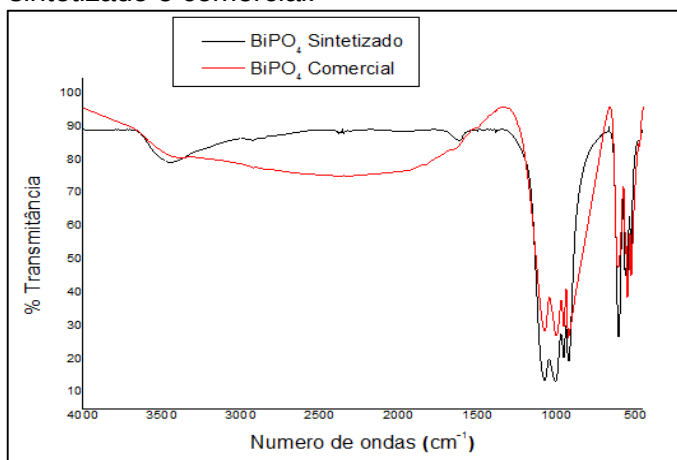
Figura 52: Espectro infravermelho do BiPO_4 sintetizado pelo processo hidrotermal.



As bandas localizadas em 528,07; 553,28; 564,29 e 606,60 cm^{-1} se devem à assimetria da vibração de flexão O-P-O, do grupo PO_4^{3-} , como supracitado no espectro anteriormente. As bandas centradas em 3441,86 e 1611,89 cm^{-1} são provavelmente atribuído ao $\nu(\text{O-H})$ e $\delta(\text{H-O-H})$, respectivamente, devido a água adsorvida sobre a superfície da amostra, confirmados pelos os resultados apresentados pelos autores Xue *et al.* (2009) os quais observaram bandas centradas em torno de 3485 e 1630 cm^{-1} , respectivamente.

Na Figura 53 representa-se um espectro sobreposto ao outro para melhor visualização e comparação entre ambos. E evidencia-se que a diferença mais significativa é observada nas bandas que ficam entre 1600 a 3500 cm^{-1} .

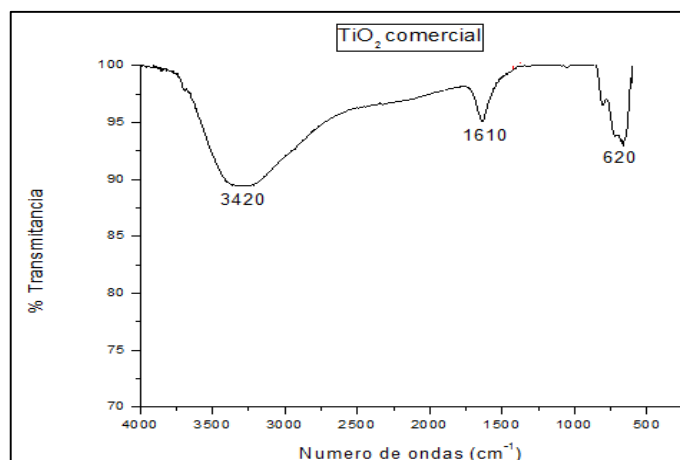
Figura 53: Espectro infravermelho do BiPO_4 sintetizado e comercial.



O espectro infravermelho das partículas do TiO_2 é representado na Figura 54. As bandas em torno de 3420 e 1610 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento das

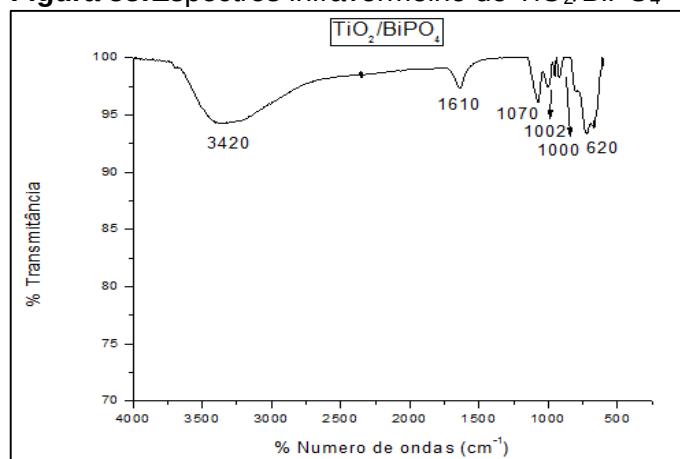
vibrações $\nu(\text{O-H})$ e $\delta(\text{H-O-H})$ respectivamente, devido a água adsorvida sobre a superfície do TiO_2 .

Figura 54: Espectros infravermelho do TiO_2 (P25).



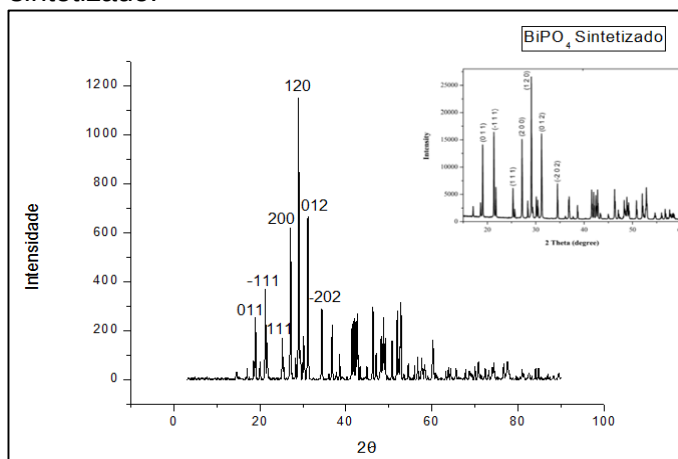
O pico característico em torno de 600cm^{-1} é associado à vibração do alongamento da ligação Ti-O o que está de acordo com os resultados obtidos pelos autores Kabachkovet *al.* (2011) e He *et al.* (2013) que apresentaram resultados relativos à caracterização das partículas de TiO_2 .

O espectro infravermelho das partículas do TiO_2 dopado com BiPO_4 , pelo processo de impregnação úmida, são mostrados na Figura 55. As bandas em torno de 3440 e 1600 cm^{-1} são atribuído ao alongamento das vibrações $\nu(\text{O-H})$ e $\delta(\text{H-O-H})$ respectivamente, devido a água adsorvida sobre a superfície do TiO_2 . As bandas observadas em torno de $1000,23$; 1002 e 1070 cm^{-1} são atribuídas a vibração assimétrica do alongamento da banda P-O proveniente da distorção do grupo PO_4^{3-} e as bandas identificadas aproximadamente em 620 cm^{-1} são associadas à vibração do alongamento da ligação Ti-O (Figura 55).

Figura 55: Espectros infravermelho do $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4$ 

4.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

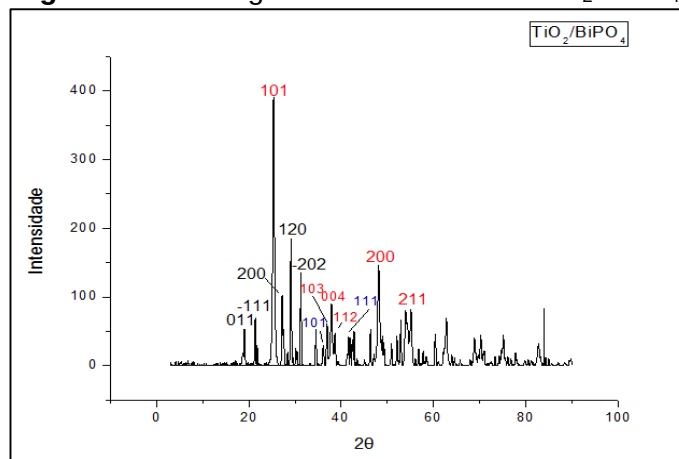
As principais posições de pico aparecem em $2\theta = 19,03^\circ$; $21,34^\circ$; $25,21^\circ$; $27,16^\circ$; $29,10^\circ$; $31,26^\circ$ e $34,52^\circ$ (Figura 56). Os picos obtidos foram indexados, com êxito, à estrutura cristalina monoclinica de BiPO_4 em conformidade com o padrão standard (JCPDS No. 00-015-0767) corroborando com os resultados apresentados por Zhang et al. (2014).

Figura 56: Difratomogramas de raios X do BiPO_4 sintetizado.

O mesmo foi observado no BiPO_4 comercial, aparecendo as mesmas posições de pico em $2\theta = 19,03^\circ$; $21,34^\circ$; $25,21^\circ$; $27,16^\circ$; $29,10^\circ$; $31,26^\circ$ e $34,52^\circ$ (Figura 57).

crystalinas, decorrentes do processo de mistura. Observou-se presença dos picos característicos dos pós. Portanto, este resultado indica que os componentes iniciais (TiO_2 e BiPO_4) reagiram entre si.

Figura 59: Difratomogramas de raios X do $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4$.



4.2.4 Área Superficial

A Tabela 36 mostra os valores da área superficial e volume do poro obtidos para os catalisadores estudados neste trabalho de pesquisa.

Tabela 36: Parâmetros texturais dos catalisadores

Catalisadores	Área Superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Vp ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
TiO_2 (P25)	31,33	$8,14 \cdot 10^{-2}$
BiPO_4 comercial	0,39	$8,37 \cdot 10^{-4}$
BiPO_4 sintetizado	3,46	$6,85 \cdot 10^{-3}$
$\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4$	5,41	$1 \cdot 10^{-2}$

Vp: Volume do poro

Os valores da área superficial apresentados na Tabela 36 estão de acordo com os valores reportados na literatura. Nos trabalhos de Bhosale *et al.* (2014), para amostra de TiO_2 puro, foi encontrado uma área superficial em torno de $34 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Long *et al.* (2012) sintetizaram o BiPO_4 pelo processo hidrotérmal obtendo uma área superficial de $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ valor que é aproximado ao obtido neste estudo ($3,46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Para o BiPO_4 comercial foi encontrado um valor de $0,39 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ de área superficial, corroborando o valor encontrado em Zhang et al (2014) que indicaram para a área superficial do composto um valor de $0,3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Para o catalisador dopado $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4$ foi observado um aumento significativo na área superficial alcançando em torno de $5,41 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Cao et al. (2013) sintetizaram as heteroestruturas $\text{BiOI}/\text{BiPO}_4$, obtendo áreas superficiais de 2,90; 3,73 e $3,31 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para os fotocatalisadores constituídos por 20% $\text{BiOI}/\text{BiPO}_4$, 40% $\text{BiOI}/\text{BiPO}_4$ e 60% $\text{BiOI}/\text{BiPO}_4$. Nos trabalhos de Zang et al. (2013), avaliou-se a síntese dos fotocatalisadores dopados pelo processo hidrotermal 20% $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$, 50% $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ e 80% $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ resultando nos valores de 0,61; 0,92 e $0,81 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ de área superficial, respectivamente. Outros autores como Ju et al. (2014) obtiveram uma área superficial de $2,69 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ como resultado da dopagem de um óxido Bi_2WO_6 com o BiVO_4 .

4.3 TRATAMENTOS VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Estudos de degradação do fenol e seus intermediários utilizando fotólise (UV) e processos oxidativos avançados por foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e fotocatalise heterogênea com ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), ($\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e ($\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) foram realizados. Apresenta-se a seguir os resultados obtidos comparando os diversos processos em termos de eficiência de degradação e mineralização do fenol.

4.3.1 Fotólise (UV)

Os dados dos percentuais da degradação do fenol e conversão da matéria orgânica encontram-se representados na Tabela 37.

Tabela 37: Resultados da degradação do fenol e mineralização do COT por fotólise oxidativa durante 2 horas, utilizando lâmpadas com potências diferentes.

Potência Tempo (minutos)	80W		125W		250W	
	COT(%)	Fenol(%)	COT(%)	Fenol(%)	COT(%)	Fenol(%)
30	4,20	12,47	2,26	11,44	4,26	13,44
75	5,93	21,10	3,86	9,10	6,86	24,10
120	6,83	28,20	4,59	17,89	6,99	30,89

Os resultados obtidos demonstram que as maiores percentagens de degradação e de mineralização foram conseguidos com a lâmpada com potência de 250W para um tempo de 120 minutos, atingindo 30,89% de degradação e 6,99% de

mineralização do composto. Contudo, se compararmos este resultado com aquele que é conseguido, para o mesmo tempo, com lâmpada de 80 W verifica-se que a diferença não é significativa. Resultados parecidos foram obtidos por Dias (2013) quando fez um estudo semelhante, mas em que o composto sujeito a degradação era o corante RB5. Perante os resultados obtidos a opção pela lâmpada de 80 W em vez da de 250 W justifica-se por razões económicas. Apesar da radiação emitir fótons mais energéticos da lâmpada de 250W do que das lâmpadas de 80W e 125 W, observou-se que a potência das lâmpadas empregadas não obtiveram um efeito significativo nas respostas dos ensaios, fazendo com que se defina por utilizar a lâmpada de menor potência (emissão de fótons = $31,5 \text{ mW.cm}^{-2}$)., diminuindo assim os custos operacionais do processo, ratificando com o autor Dias (2013).

Foi possível verificar ainda que, para os mesmos tempos, a extensão de degradação do composto fenol foi sempre maior do que a extensão da mineralização do COT. Isto se deve ao fato de que a quebra do anel aromático do fenol é difícil e consequentemente ocorre acumulação de intermediários aromáticos conduzindo à formação de produtos mais estáveis. Alguns autores referem a fotólise direta de compostos orgânicos usando somente radiação UV. Contudo, os resultados por eles obtidos revelam que o processo não é eficaz para alcançar a degradação dos mesmos em efluentes industriais. Embora nesta situação ocorra alguma foto-degradação ela depende do tipo de composto orgânico (GOI e TRAPIDO, 2002). Jyothi *et al.* (2014) conseguiram apenas 13,7% de remoção do fenol, após 2 horas de radiação UV, aplicando lâmpada vapor de mercúrio de alta pressão de 400W de potência.

4.3.2 Planejamento foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Para análise dos efeitos das concentrações iniciais de íons ferrosos, peróxido de hidrogênio e fenol foi realizado um planejamento experimental 2^3 . O mesmo planejamento foi aplicado ao estudo de otimização do processo oxidativo avançado foto-Fenton.

Optou-se por trabalhar com uma concentração fixa de 200 mg.L^{-1} de fenol uma vez que, segundo os dados da literatura é a concentração em que habitualmente se encontra nos efluentes industriais (YAVUZ *et al.*, 2010).

Para as soluções de Fe (II), estudos indicam que uma razão mássica de $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:5, produz uma boa degradação de compostos orgânicos, uma vez que o ferro é um componente de aplicação industrial corrente, a utilização dele nos tratamentos

fotoquímicos deve levar em consideração este aspecto pelo qual deverá ser usado em concentrações baixas. Outrossim, como o ferro existe em solução, há necessidade de uma separação prévia, antes do descarte do efluente. Segundo a legislação CONAMA 430, a concentração residual máxima deste poluente em lançamentos de efluentes é de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Por essa razão optou-se por trabalhar com este composto numa concentração que não ultrapassasse a quantidade legislada.

Estudou-se também o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio no processo de degradação levando em consideração a estequiometria da reação para a mineralização de fenol de acordo com a Equação (45):



Nos experimentos preliminares, a quantidade de H_2O_2 utilizada no sistema foto-Fenton foi feita em função estequiometria da reação. Contudo, essa quantidade não se revelou suficiente uma vez que não se obtiveram boas remoções quanto à conversão do COT que atingiram valores de apenas 30%. Por essa razão foi-se aumentando gradativamente essa quantidade até observar que a degradação e mineralização do fenol fosse significativa. Esta adição foi efetuada em intervalos de tempo iguais e continuamente monitorada por intermédio de fitas de identificação de H_2O_2 . Nas experiências efetuadas verificou-se, contudo, que havia uma auto-decomposição do peróxido residual em produtos inócuos (PEREZ *et al.*, 2008).

Apresenta-se na Tabela 38 o planejamento experimental completo aplicado para a redução do fenol e conversão do COT usando o ferro e o peróxido como agentes oxidantes. Na mesma Tabela são igualmente apresentados as correspondentes percentagens de remoção obtidas para cada ensaio efetuado.

Tabela 38: Condições experimentais e resultados do planejamento experimental completo para a degradação (%) de fenol e conversão do COT utilizando processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$.

Ensaio	$\text{Fe}^{2+}(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Tempo(minutos)	Degradação fenol (%)	Conversão COT(%)
1	-1(5)	-1(898,50)	-1(60)	78,90	60,16
2	1(15)	-1(898,50)	-1(60)	87,56	76,45
3	-1(5)	1(1797,00)	-1(60)	79,00	65,00
4	1(15)	1(1797,00)	-1(60)	91,56	89,87
5	-1(5)	-1(898,50)	1(120)	87,45	77,63
6	1(15)	-1(898,50)	1(120)	93,20	81,90
7	-1(5)	1(1797,00)	1(120)	88,56	73,80
8	1(15)	1(1797,00)	1(120)	99,98	99,71
9	0(10)	0(1347,75)	0(90)	99,90	98,28
10	0(10)	0(1347,75)	0(90)	98,90	97,40
11	0(10)	0(1347,75)	0(90)	99,80	97,99

As respostas obtidas para a degradação de fenol e conversão de COT serviram de parâmetro para avaliar a influência das concentrações iniciais de H_2O_2 , Fe^{2+} e tempo no processo foto-Fenton no tratamento de efluente industrial.

A significância dos efeitos na Tabela 39, é observada a análise de variância (ANOVA) obtida através dos ensaios do planejamento experimental para a conversão do COT.

Tabela 39: Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores de conversão do COT pelo processo ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

COT pelo processo (Nº 17.12.03.04), ao nível de significância de 5% (p < 0,05).							
	Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de g. l.	Média quadrática	F Calculado		F Tabelado
Conversão COT	Regressão	1026,972	7	151,853	0,519	<	8,89
	Resíduos	876,624	3	292,208			
	Total	1939,596	10				
% Variação explicada: 52,95%							
% Máxima de variação explicada: 99,97%							

Nºg.l.: número de grau de liberdade

A soma quadrática residual (SQr) do modelo presente, conforme os dados apresentados na Tabela 39, foi obtida somando 0,402 (erro puro) com 876,222 (falta de ajuste), cujo valor corresponde 876,624. E a soma quadrática da regressão (SQR) pode ser obtida através da diferença entre soma quadrática total (SQT) e a soma quadrática residual (SQr). Assim, $\text{SQR} = 1939,596 - 876,624 = 1026,972$. A média quadrática é a soma quadrática dividida pelo respectivo grau de liberdade.

O F calculado é a razão entre a média quadrática da regressão (MQR) e a média quadrática residual (MQr). O coeficiente de determinação (R^2) fornece uma medida da proporção da variação, explicada pela equação de regressão em relação à variação das respostas. Em geral, expressamos o R^2 em termos de porcentagem, ou seja, significa quanto em porcentagem nos resultados podem ser explicados (SARAMAGO e SILVA 2005).

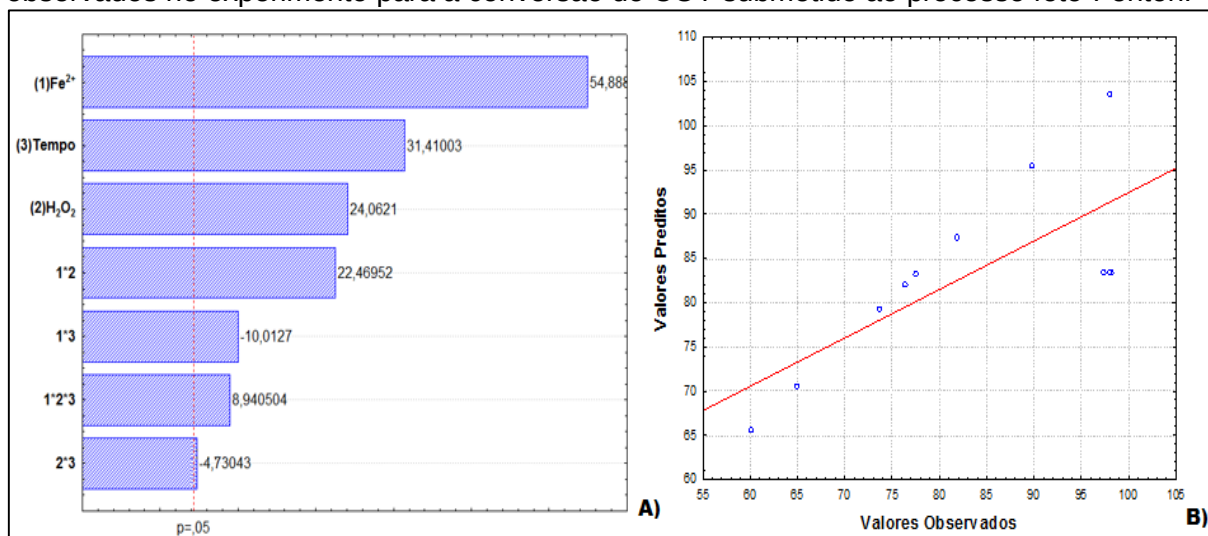
A percentagem de variação explicada pela regressão foi igual a 52,95% dada pela razão entre a soma quadrática devido à regressão e a soma quadrática total. Esse valor deve ser comparado com o valor máximo explicável, pois nenhum modelo pode reproduzir a soma quadrática do erro puro (DIAS, 2013). O valor máximo explicável é dado pela diferença entre a soma quadrática total e a soma quadrática do erro puro dividido pela soma quadrática total, sendo igual a 99,97%. Comparando a variável explicada do modelo (52,95%) com valor máximo explicável (99,97%) verifica-se que os resultados são muito distantes entre si o que indicou uma falta de ajuste do modelo.

Comprovando ainda a falta de ajuste do modelo, segundo Barros Neto *et al.* (2001), o valor de F calculado para a regressão deve ser maior que o valor de F tabelado (Anexo I), necessitando de um ajuste para o modelo.

Ao observar-se o gráfico de distribuição de resíduos (Figura 60B), é possível constatar que os valores previstos e os valores observados não estão distribuídos uniformemente em torno da curva, apresentando-se os pontos dispersos ao longo da reta vermelha.

O gráfico de Pareto apresenta a significância dos efeitos, com 95% de confiança, representado pela linha tracejada vermelha, correspondente ao valor de $p=0,05$, confirmando os resultados obtidos na Tabela 38. As alturas das barras fornecem os resultados dos efeitos das variáveis e estão dispostas de modo decrescente conforme a Figura 60A.

Figura 60: A) Diagrama de Pareto para conversão do COT usando o processo foto-Fenton em planejamento 2^3 modelo linear, B) Valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para a conversão do COT submetido ao processo foto-Fenton.



Como pode se observar ainda na Tabela 38, nos ensaios 1 e 3 foi utilizada a mesma quantidade de Fe^{2+} , num menor nível de concentração $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) num mesmo tempo de reação. Contudo, no ensaio 3 a concentração de H_2O_2 foi ligeiramente aumentada resultando numa maior conversão de COT. Assim, do ensaio 1 para o ensaio 3 a remoção variou de 60,16% para 65%, respectivamente. Já na degradação do fenol, os Ensaios 1 e 3 deram praticamente o mesmo resultado, tendo-se obtido 78,90 e 79% de degradação, respectivamente pondo em evidência importância da relação molar entre o íons ferroso e o peróxido de hidrogênio para uma melhor eficiência do processo (MONTENEGRO *et al.*, 2010).

Nos Ensaios 2 e 4, houve uma adição maior de Fe ($15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), variando apenas as concentrações de peróxido de hidrogênio. O que resultou numa melhor conversão do COT já que os resultados variaram de 76,45 para 89,87%, respectivamente. Tendo em conta que o Ensaio 1 a 4 foram realizados num mesmo tempo de reação, a melhor conversão foi obtida no Ensaio 4 no qual se aplicou a maior quantidade de Fe e peróxido. Em 2010, Navarro e seus colaboradores realizaram um experimento sobre a degradação de fenol utilizando o mesmo sistema de tratamento, os autores obtiveram uma taxa de remoção de COT acima dos 50%, chegando mesmo até aos 83%, em menos de 2 horas. MONTEAGUDO *et al.* (2010) registraram uma conversão de 84% de COT, utilizando o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{ácido oxalato}$, num tempo de reação de 24 minutos.

Hermosilla *et al.* (2009) utilizaram o processo foto-Fenton com lâmpada de 450W e obtiveram, na degradação do fenol, taxas de remoção de COT de cerca de

80% foram encontrados intermediários formados como compostos alifáticos, entre eles o ácido acético. Os pesquisadores Kavitha e Palanivelu (2004) conseguiram em seus experimentos a degradar o fenol em 97% utilizando lâmpada numa potência de 150W durante 25 minutos. Foram observados nos intermediários formados a presença dos ácidos acético e oxálico.

Nos ensaios de 5 a 8 (Tabela 38) utilizou-se as mesmas concentrações de Fe(II) e H₂O₂ das que foram usadas nos Ensaios 1 a 4, aumentando-se no entanto o tempo de reação. Observou-se que este aumento do tempo foi de fundamental importância já que a taxa de degradação do fenol e de conversão do COT subiram para valores próximos de 100% indicando que o tempo obteve efeito positivo. Segundo Tamimi *et al.* (2007), diversos fatores influenciam a eficiência do processo. Entre os principais fatores referem a concentração de Fe²⁺, a concentração de H₂O₂, o pH e o tempo de reação justificando assim os resultados obtidos neste trabalho.

Se compararmos os resultados obtidos nos ensaios 1 e 5 (Tabela 38) em que apenas variou o tempo de reação, passando de 60 para 120 minutos, verifica-se que o aumento deste parâmetro produziu uma variação de degradação do fenol de 78,90 para 87,45% enquanto que a conversão do COT sofreu um aumento de 60,16 a 77,63%, respectivamente. Resultado semelhante foi obtido do ensaio 2 para o ensaio 6 onde, por aumento apenas do tempo de reação se conseguiu um aumento da degradação de fenol de 87,56% para 93,2%, e de COT de 76,45% a 81,90%, respectivamente.

No ensaio 3 utilizaram-se condições semelhantes às usadas no ensaio 7, no que respeita às concentrações de Fe²⁺ e H₂O₂. No entanto o aumento do tempo de reação dos 60 para os 120 minutos produziu uma variação de 79% para 88,56% na degradação de fenol e de 65% para 73,80% na conversão do COT. Comparando os resultados obtidos entre os ensaios 4 e 8 verifica-se que com o aumento da concentração de Fe²⁺ e aumento do tempo de reação são significativos no processo de degradação já que se observaram variações de 91,56% para 99,98% de degradação de fenol e de 89,87% para 99,71% de conversão de COT.

As condições fixadas no ensaio 8 mostraram ser o ponto ótimo para a realização de futuros experimentos. Nos pontos centrais do planejamento também foram observados ótimos resultados em ambas respostas, tanto na degradação de fenol quanto da conversão do COT, ambos acima de 97%.

Apesar da significância dos efeitos estudados, o modelo linear não se ajustou. Por isso foi utilizado um modelo quadrático, consistindo em cinco níveis: -1,68, -1, 0, +1 e +1,68, que resulta numa distribuição ortogonal. Sendo, para 3 variáveis ($n = 3$) e 2 níveis (baixo (-1) e alto (+1)), 8 pontos fatoriais (2^3) e 6 pontos axiais (2×3) com 3 pontos centrais (tréplicas) totalizando em 17 experimentos.

Na Tabela 40 representa-se o novo planejamento experimental com Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), sendo acrescentada apenas a região rotacional.

Tabela 40: Planejamento experimental (DCCR) com as variáveis H_2O_2 , Fe^{2+} e tempo para o reator anular de bancada

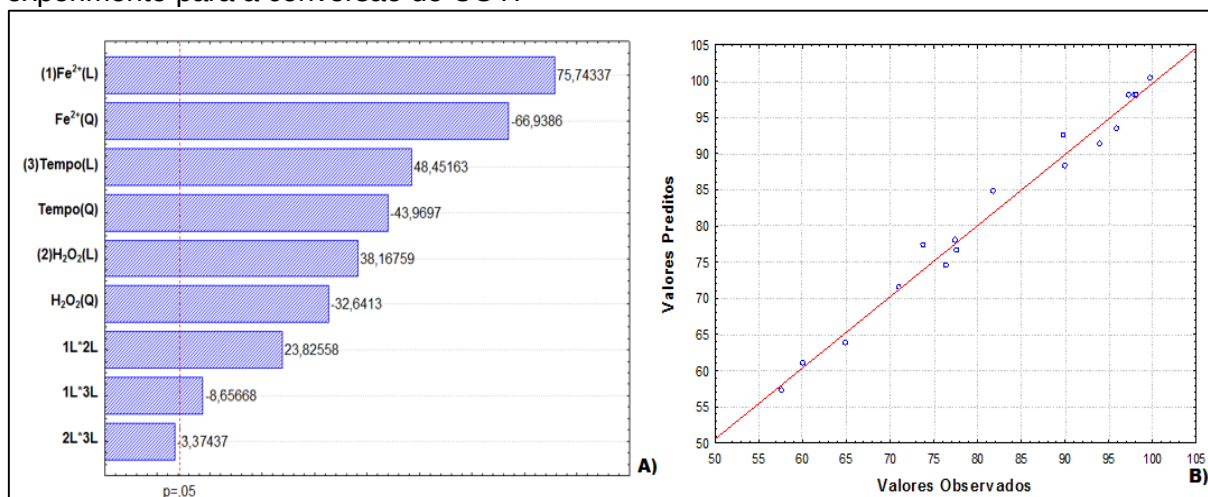
Ensaio	$\text{Fe}^{2+}(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Tempo(minutos)	Degradação fenol (%)	Conversão COT(%)
1	-1(5)	-1(900)	-1(60)	78,90	60,16
2	1(15)	-1(900)	-1(60)	87,56	76,45
3	-1(5)	1(1800)	-1(60)	79,00	65,00
4	1(15)	1(1800)	-1(60)	91,56	89,87
5	-1(5)	-1(900)	1(120)	87,45	77,63
6	1(15)	-1(900)	1(120)	93,20	81,90
7	-1(5)	1(1800)	1(120)	88,56	73,80
8	1(15)	1(1800)	1(120)	99,98	99,71
9	-1,68 (1,59)	0(1350)	0(90)	68,00	57,68
10	+1,68(18,40)	0(1350)	0(90)	90,78	89,96
11	0(10)	-1,68(593,19)	0(90)	87,37	77,56
12	0(10)	+1,68(2106,81)	0(90)	97,90	96,00
13	0(10)	0(1350)	-1,68(39,55)	87,00	71,00
14	0(10)	0(1350)	+1,68(140,45)	96,00	94,00
15	0(10)	0(1350)	0(90)	99,90	98,28
16	0(10)	0(1350)	0(90)	98,90	97,40
17	0(10)	0(1350)	0(90)	99,80	97,00

O diagrama de Pareto (Figura 61A) ilustra ordenadamente o efeito das concentrações iniciais de H_2O_2 , Fe^{2+} e tempo de reação do modelo quadrático. Observa-se que a concentração de Fe^{2+} possui maior influência no processo foto-Fenton. Também pode ser observado no diagrama de Pareto que as interações nas concentrações iniciais de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{2+}/\text{tempo}$, possuem relevância na técnica foto-Fenton utilizando o reator anular de bancada. Neste planejamento só não foi observado a significância entre o $\text{H}_2\text{O}_2/\text{tempo}$.

Ao observar-se o gráfico de distribuição de resíduos (Figura 61B), foi possível constatar que os valores previstos e os valores observados estavam distribuídos

uniformemente em torno da curva. Verificou-se que, os valores calculados, ficaram, em média, próximos da reta vermelha e os desvios entre eles estavam distribuídos normalmente, ou seja, desvios positivos e negativos estavam na mesma proporção, não havendo um comportamento tendencioso.

Figura 61: A) Diagrama de Pareto para o foto Fenton em planejamento 2^3 DCCR da conversão do COT, B) Valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para a conversão do COT.



A Equação 45 representa o modelo matemático para conversão de COT [$Y_{COT}(\%)$], sendo $X_1=Fe^{2+}(mg\ L^{-1})$, $X_2=H_2O_2(mg\ L^{-1})$ e $X_3=Tempo$ em minutos.

$$\begin{aligned}
 Y_{COT}(\%) = & 97,52(\pm 2,26) + 20,4393(\pm 0,2667).X_1 - 12,7995(\pm 0,2652).X_1^2 \\
 & - 8,3640(\pm 0,2388).X_2 - 8,9937(\pm 0,2842).X_2^2 + 11,7511(\pm 0,2427).X_3 \\
 & - 12,7875(\pm 0,2744).X_3^2 + 4,9507(\pm 0,2667).X_1.X_2 \\
 & - 2,7450(\pm 0,03171)..X_1.X_3 - 1,0700(\pm 0,3171).X_2.X_3
 \end{aligned}
 \tag{45}$$

Na Tabela 41 são apresentados os dados de análise de variância (ANOVA) para o planejamento fatorial 2^3 DCCR. A variável explica do modelo quadrático foi igual a 94,59% e o valor máximo explicável igual a 99,98% indicando agora um do modelo mais significativo.

Tabela 41: Análise de variância para planejamento DCCR, no reator anular de bancada, aplicando processo foto-Fenton.

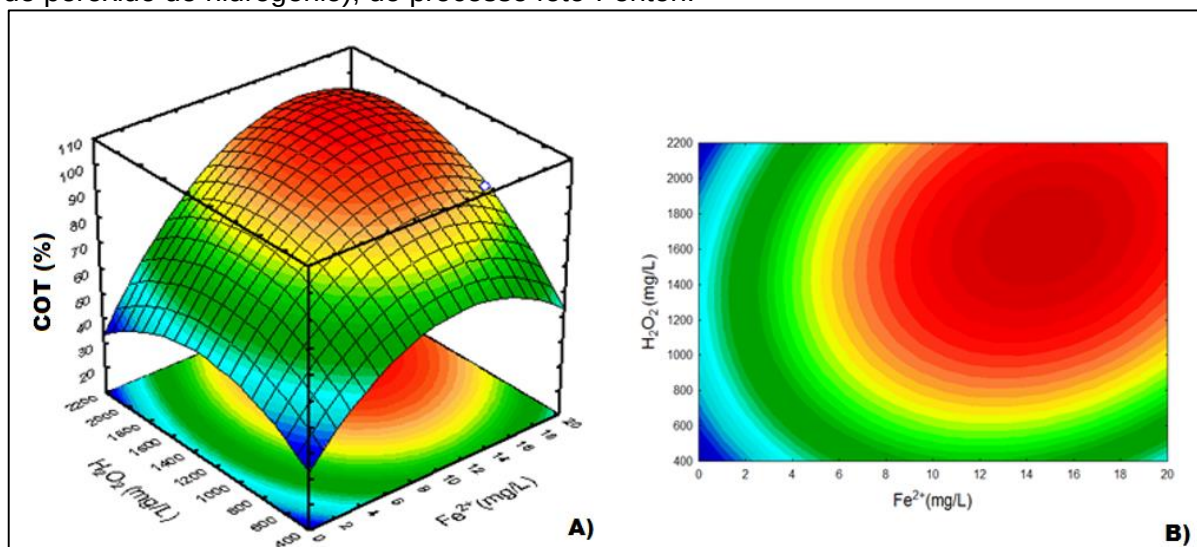
	Fonte variação	Soma quadrática	Nº de g. l.	Média quadrática	F Calculado	F tabelado
Conversão	Regressão	2975,645	9	330,627	13,603	> 3,68
COT	Resíduos	170,137	7	24,305		
	Total	3145,782	16			
% Variação explicada: 94,59%						
% Máxima de variação explicada: 99,98%						
Nºg.l.: número de grau de liberdade						

Analisando o $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} da regressão, notou-se que $F_{9,7\text{calculado}}(13,603) > F_{5,2\text{tabelado}}(3,68)$ indicando que o modelo foi significativo. Segundo Box e Wetz (1973) para que uma regressão possa ser considerada significativa, não apenas estatisticamente, mas também útil para fins preditivos, o valor de F calculado para a regressão deve ser, no mínimo, três vezes maior em relação ao F tabelado, o que foi corroborado neste trabalho.

A razão da média quadrática da falta de ajuste e a média quadrática do erro puro foi igual a 168,89 que é muito menor que a do modelo linear (4359,313) e um pouco mais elevado que $F_{5,2} = 19,30$ (no nível de 95% de confiança), obtendo assim um ajustamento no modelo da equação quadrática. Assim o modelo quadrático descreveu satisfatoriamente a superfície de resposta.

Na Figura 62A e 62B demonstra a superfície de resposta e curva de contorno, respectivamente, originada a partir do modelo quadrático, como supracitado. Observou-se que o aumento da concentração de íons ferrosos inicialmente tem um efeito positivo sobre o percentual de COT degradado até chegar ao um nível máximo possível, passando então a apresentar um êxito negativo, diminuindo o valor da conversão do COT. Isto é devido ao aumento excessivo da concentração de íons ferrosos que dá como resultado um aumento da turbidez da solução condicionando a ação da luz e consequentemente a atividade dos radicais hidroxilas.

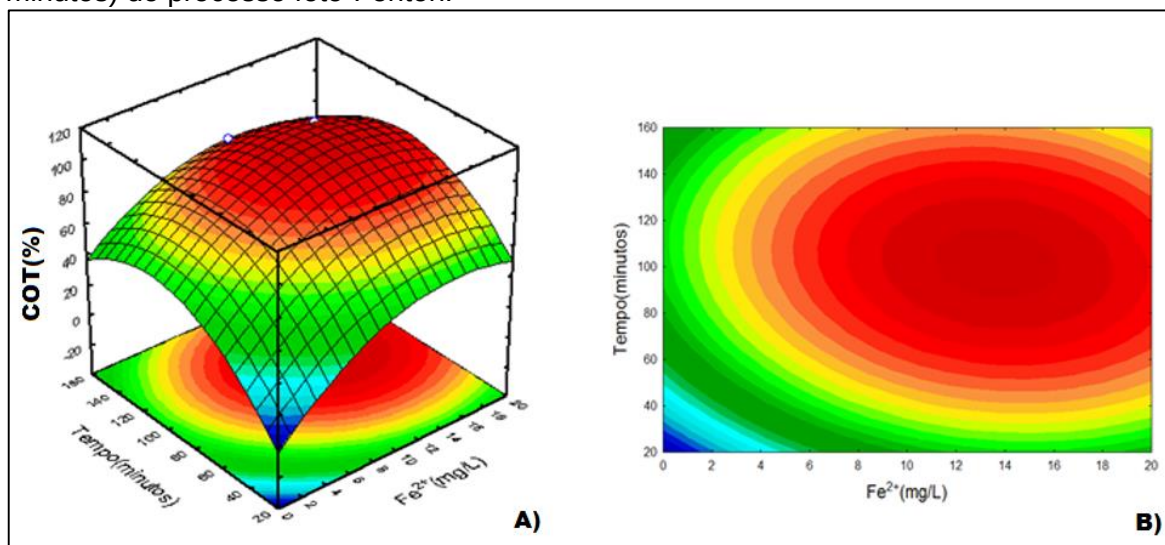
Figura 62: A) Superfície de resposta do modelo quadrático; B) Curva de contorno para a variação da conversão do COT, onde: X_1 (concentração de íons ferrosos) e X_2 (concentração de peróxido de hidrogênio), do processo foto-Fenton.



O mesmo pode ser referido em relação ao aumento da concentração de peróxido de hidrogênio até atingir um valor máximo, quando o mesmo começa a diminuir com o aumento da concentração de H_2O_2 . O excesso de H_2O_2 no meio reacional favorece reações de auto-decomposição, sequestrando os radicais hidroxila e gerando radicais com menor poder oxidante, o que corrobora com os resultados apresentados por Rodrigues et al. (2007).

Na Figura 63 averifica-se que o aumento do tempo de irradiação também teve um efeito positivo sobre o percentual de COT degradado até chegar ao um nível máximo, a partir do qual começa a apresentar um efeito negativo, quanto a degradação.

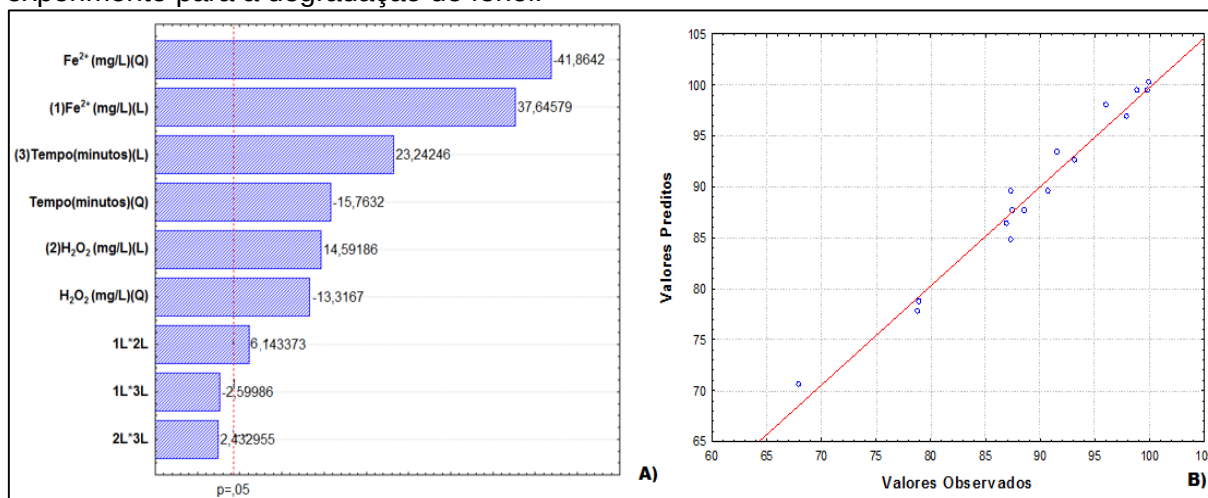
Figura 63: A) Superfície de resposta do modelo quadrático; B) Curva de contorno para a variação da conversão do COT, onde: X_1 (concentração de íons ferrosos) e X_2 (tempo em minutos) do processo foto-Fenton.



As condições ótimas para a conversão do COT, foram as seguintes: Concentração de $[\text{Fe}^{2+}] = 14,15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, concentração de $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1663,40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e tempo de reação de 126,18 minutos. Nestas condições prevê-se um percentual de conversão do COT igual a 99,72% (Figura 63B), valores que ratificam com as condições ótimas das curvas de níveis supracitadas.

No diagrama de Pareto correspondente à degradação do fenol, ilustrou efeito das concentrações iniciais de H_2O_2 , Fe^{2+} e tempo (Figura 64A). É visto que a concentração de Fe^{2+} possui maior influência no processo foto-Fenton. Também pode ser observado no diagrama de Pareto que a interação $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ possuiu relevância. Só não foram observados as significância entre o Fe^{2+} /tempo e H_2O_2 /tempo neste planejamento.

Figura 64: A) Diagrama de Pareto para o foto Fenton em planejamento 2^3 DCCR da degradação do fenol; B) Valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para a degradação de fenol.

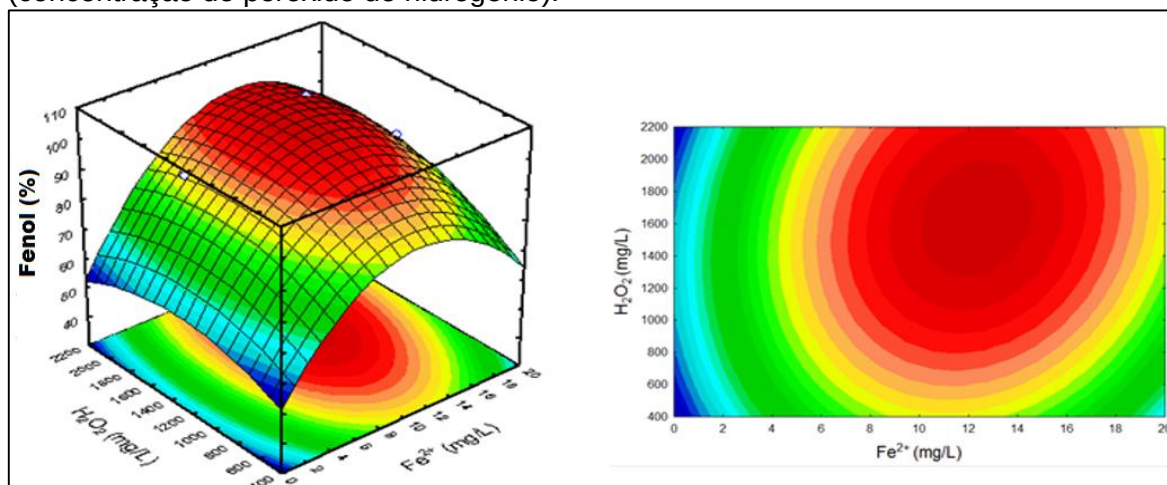


No gráfico de distribuição de resíduos (Figura 64B), foi possível constatar que os valores previstos e os valores observados se encontram distribuídos uniformemente em torno da linha vermelha, o que confirma um bom ajuste do modelo quadrático.

Os desvios entre eles estão distribuídos normalmente, ou seja, desvios positivos e negativos estão na mesma proporção, não havendo um comportamento tendencioso.

As Figuras 65A e 65B mostram a superfície de resposta e curva de contorno originada a partir do modelo quadrático, quanto à degradação do fenol. Como já mencionado anteriormente, como já era de esperar, observou-se o mesmo comportamento quanto ao aumento da concentração de íons ferrosos, a qual, inicialmente teve um efeito positivo sobre o percentual de fenol degradado até se atingir um nível máximo possível, passando depois a apresentar uma variação negativa, diminuindo o valor do fenol. A concentração em excesso de íon ferroso pode ocasionar turbidez que impede a absorção de radiação UV provocando a recombinação de radicais hidroxilas com o ferro (TOKUMURA *et al.*, 2008; MONCAYO-LASSO *et al.*, 2008).

Figura 65: A) Superfície de resposta do modelo quadrático; B) Curva de contorno para a variação da degradação de fenol, onde: X_1 (concentração de íons ferrosos) e X_2 (concentração de peróxido de hidrogênio).



As condições ótimas para a degradação de fenol foram as seguintes: concentração de $[\text{Fe}^{2+}] = 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e tempo de reação = 120 minutos, prevendo um percentual de 100% de degradação de fenol.

Na Tabela 42 apresentam-se diferentes trabalhos cujos autores fornecem valores de degradação e mineralização do fenol recorrendo a processos de oxidação avançada. Comparativamente, verifica-se que o trabalho por nós proposto se mostra promissor na remoção deste composto em efluentes industriais. Ao comparar os resultados obtidos aos trabalhos da Tabela 41, o processo foto-Fenton com reator anular mostra-se promissor para fins de degradação e mineralização do fenol.

Tabela 42: Degradação de fenol por POAs (Processos homogêneos)

Processo	Reator	Degradação de fenol	Conversão de COT	Referência
Foto-Fenton	Reator anular	90%	-	Huang <i>et al.</i> (2010)
Foto-Fenton/Solar/ Ultrasom	Reator anular	100%	85,0%	Papoutsakis <i>et al.</i> (2014)
Foto-eleto-Fenton	Reator cilíndrico	100%	-	Babuponnusami e Murthukumar(2012)
Foto-Fenton	Tanque de recirculação	80%	40%	Hermosilla <i>et al.</i> (2009)
Fenton-like	Reator anular	65%	-	Rusevova <i>et al.</i> (2012)

continuação da Tabela 42

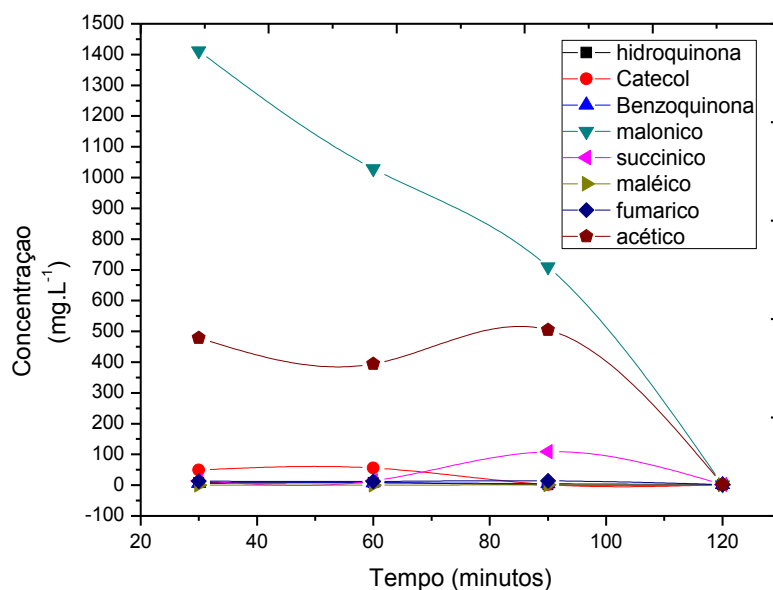
Fenton	Tanque agitado	95%	60%	Nagagawa e Yamaguchiet <i>al.</i> (2012)
Foto-Fenton/solar (ferrioxalato)	CPC (Solar)	100%	-	Prato-Garcia <i>et al.</i> (2009)
Foto-Fenton	Reator anular	100%	99,72%	Neste trabalho

4.3.2.1 Formação de intermediários observados no tratamento foto-Fenton

Uma das principais preocupações da degradação da matéria orgânica por POA é a natureza e o tipo de produtos de oxidação que serão gerados. Além disso, com vista a estabelecer uma via de degradação segura é importante identificar os produtos do poluente durante o seu tratamento pelos processos de oxidação avançada. Já existe hoje em dia descrito na literatura um conjunto de informações sobre o mecanismo de degradação de fenol por vários POAs onde a formação de produtos aromáticos intermediários de origem fenólica, como é o caso dos dihidroxibenzenos (hidroquinona e catecol) e quinonas, foi relatada.

Estes intermediários aromáticos podem sofrer reações de clivagem do anel aromático subsequentes, para produzir os ácidos carboxílicos, tais como os ácidos fumárico, mucônico e maleico, bem como aldeídos. No sentido de acompanhar as vias de degradação resultantes do tratamento propostos, procurou-se acompanhar a formação de produtos de oxidação intermediários, efetuando análises cromatográficas de amostras sujeitas a diversas condições de tratamento.

A Figura 66 apresenta os intermediários de oxidação identificados durante a degradação de fenol pelo processo foto-Fenton para os períodos de tratamento de 30, 60, 90 e 120 minutos.

Figura 66: Intermediários do fenol observados aplicando tratamento foto-Fenton.

Dos produtos mais conhecidos e que são mais frequentemente citados na literatura, os dihidroxibenzenos foram aqueles que aparecerem em maior abundância. Em relação a eles, destacou-se o catecol. Este dado faz prever que a orto-hidroxilação é a rota preferencial para oxidação já que o resorcinol, hidroquinona e p-benzoquinona ocorrem em quantidades menores. De acordo com a análise efetuada registra-se também a presença do ácido malônico como produto principal, maléico, fumárico, succínico bem como alguns ácidos carboxílicos de cadeia curta, tais como ácido acético e ácido oxálico (KAVITHA e PALANIVELU, 2004).

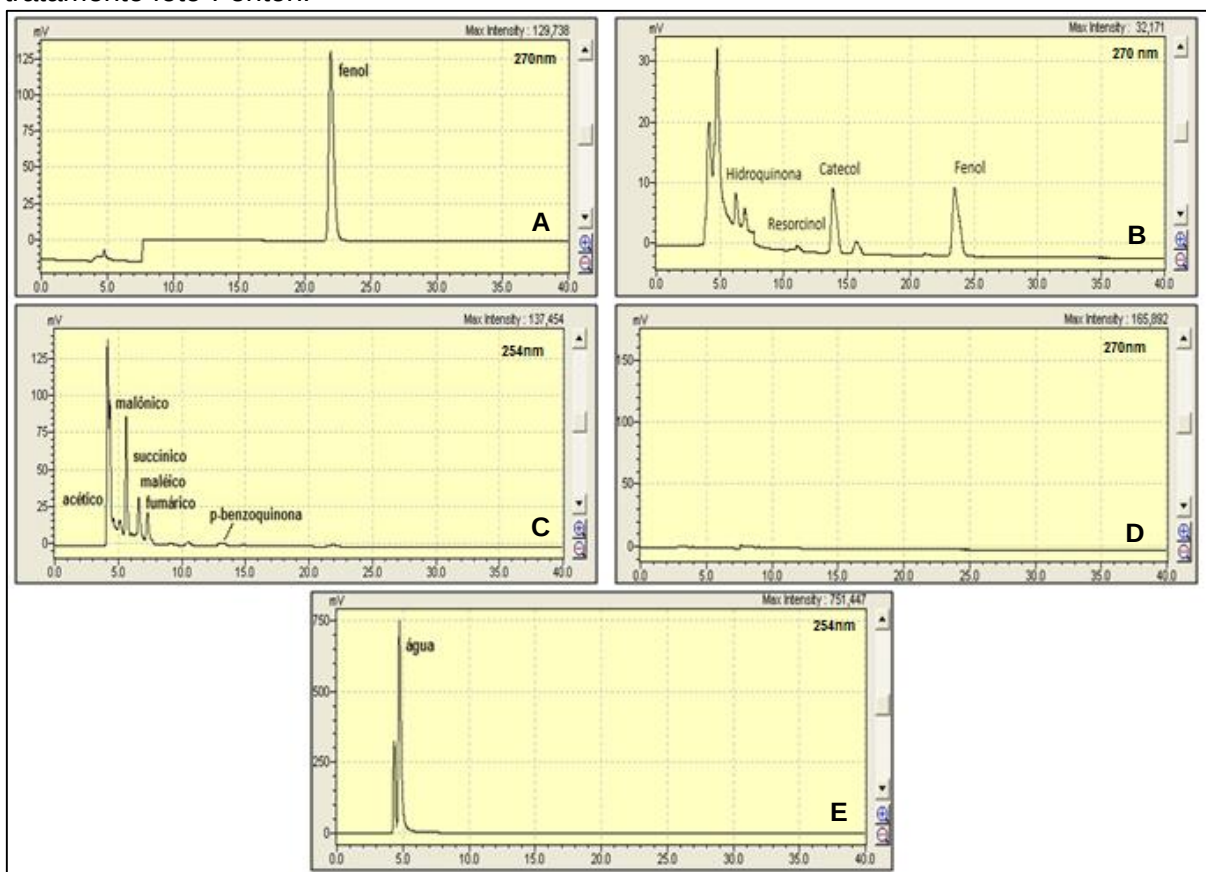
Zazo *et al.* (2009) avaliaram a formação de intermediários da degradação de fenol, submetido ao processo de tratamento Fenton e constataram a presença de catecol, hidroquinona e p-benzoquinona seguido da formação dos ácidos maléico, acético, fórmico e oxálico. A degradação de compostos aromáticos, entre eles o benzeno e o fenol foi igualmente estudada por ARANDA *et al.* (2010), aplicando POAs, os autores verificaram que a ação dos radicais hidroxilas $\bullet\text{OH}$ no anel benzeno gera o fenol, formando-se inicialmente derivados do tipo dihidroxibenzeno e, em seguida formando-se quinonas e produtos de cadeia aberta como é o caso dos ácidos carboxílicos.

Neste trabalho constatou-se a presença dos intermediários catecol, hidroquinonal, p-benzoquinona e ácidos malônico, succínico, maléico, fumárico e

acético o que leva a supor que a via de degradação se faça de forma semelhante à proposta por ARANDA *et al.* (2010).

Na Figura 67 representam-se os cromatogramas antes, durante (1 hora) e pós (2 horas) de amostras que foram submetidas ao tratamento foto-Fenton.

Figura 67: Cromatogramas dos compostos observados antes do tratamento (A), durante (60 minutos) (B e C) para comprimento de onda de 270 e 254 nm, respectivamente e após (120 minutos) (D e E) comprimento de onda de 270 e 254 nm, respectivamente submetidos ao tratamento foto-Fenton.



4.3.2.2 Modelagem cinética aplicado ao processo foto-Fenton

Nos estudos cinéticos do processo foto-Fenton, os valores obtidos para as constantes de velocidade k_1 , k_2 e k_3 foram de $0,021 \text{ min}^{-1}$, $0,039 \text{ min}^{-1}$ e $0,018 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Foi evidenciado que a mineralização do fenol e dos compostos não refratários (A) em substratos finais ($\text{C}=\text{CO}_2$ e H_2O) ocorre a uma velocidade ($k_3=0,018 \text{ min}^{-1}$) que está próximo da sua degradação em produtos orgânicos intermediários (B) ($k_1=0,021 \text{ min}^{-1}$). No entanto, no que respeita à mineralização dos intermediários refratários (B) esta se caracteriza pela sua velocidade ($k_2= 0,039 \text{ min}^{-1}$) maior em comparação com às demais reações envolvidas no processo.

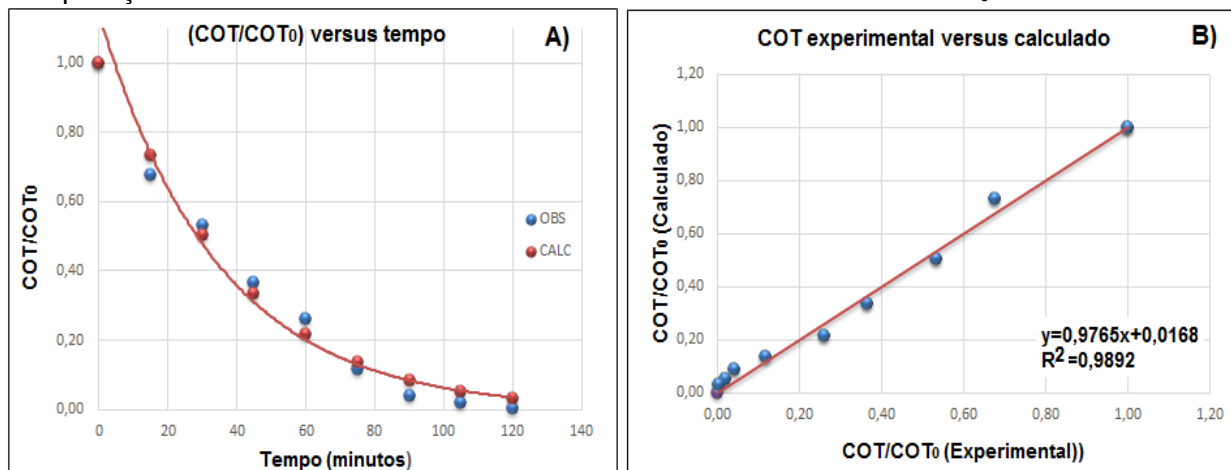
Os valores do COT/COT_0 observados e previstos teoricamente de acordo com o modelo cinético proposto aplicado estão representados na Tabela 43.

Tabela 43: Valores do COT/COT_0 observados e calculados para o processo foto-Fenton

t (min)	COT ($mgC \cdot L^{-1}$)	COT/COT_0 (Observado)	COT/COT_0 (Calculado)	e^2	e
0	147,8	1,00	1,00	5,294e-23	0,00
15	99,71	0,67	0,73	0,0030934	-0,06
30	78,56	0,53	0,50	0,0008129	0,03
45	53,89	0,36	0,33	0,0009570	0,03
60	38,23	0,26	0,22	0,0018553	0,04
75	17,35	0,12	0,14	0,0003692	-0,02
90	5,998	0,04	0,09	0,0019968	-0,04
105	2,682	0,02	0,05	0,0011867	-0,03
120	0,427	0,00	0,03	0,0008550	-0,03
Função OBJ =				1,11%	-0,08

A Figura 68A mostra os valores do COT/COT_0 observados (experimentais) e calculados (teóricos) para o processo foto-Fenton. Como podem ser observados os valores calculados pelo modelo cinético proposto estão próximos aos que foram encontrados experimentalmente.

Figura 68: A) Ajuste do modelo cinético da conversão do COT pelo Processo $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ na sua condição ótima de operação: $[Fe^{2+}] = 15 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, $[H_2O_2] = 1800 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, $pH = 3$, $T = 25^\circ C$. B) Comparação entre os valores calculados e observados da razão COT/COT_0 da cinética.

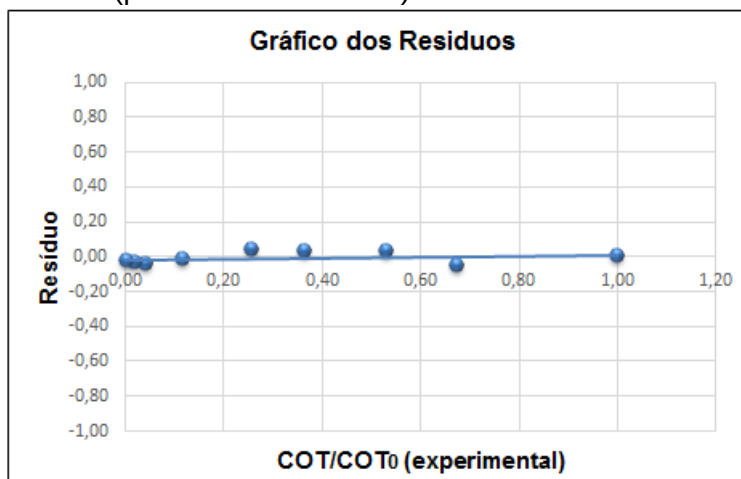


Na Figura 68B representa-se a correlação entre os valores experimentais sujeitos à modelagem cinética e os valores previstos no modelo teórico verificando-se um bom ajuste para todos os dados calculados.

Para se observar com maior nitidez a dispersão dos dados foi gerado um gráfico de resíduos cuja representação se inclui na Figura 69. Como é possível observar, a

diferença entre os valores calculados e observados não é significativa o que mostra que o modelo cinético representa de forma satisfatória a conversão do COT ao longo do tempo.

Figura 69: Gráfico de distribuição de resíduos do modelo cinético (processo foto-Fenton).



Os resultados obtidos nesta etapa do estudo cinético foram semelhantes aos apresentados por outros autores (Iurascu *et al.*, 2009) que constataram que a reação fenol/intermediários é cerca de três vezes mais lenta do que a reação intermediários/CO₂+H₂O uma vez que k_1 é cerca de duas a três vezes menor do que k_2 . Significa por isso que a degradação dos intermediários foi mais rápida do que a transformação do fenol nos produtos intermediários de degradação. Uma vez que k_3 relativa à transformação dos produtos intermediários em substratos finais é mais lenta do que as demais reações, conclui-se que a oxidação completa dos poluentes orgânicos em CO₂ e H₂O é difícil de alcançar já que se verifica a formação de produtos intermediários refratários como é o caso dos ácidos carboxílicos de cadeia curta (LUAN *et al.*, 2012).

Ayodele *et al.* (2012) fizeram um estudo comparativo da cinética (lumped) de degradação de fenol pelo mesmo processo de tratamento (foto-Fenton) quando ele existia em solução em concentrações de 50, 100 e 200 mg·L⁻¹. Verificaram que quando à concentração do poluente aumentava, diminuía a degradação do mesmo. Desta forma concluíram que, para o mesmo tempo de reação, a eficiência na degradação dependia da concentração de fenol presente uma vez que a geração de produtos intermediários era tanto maior quanto maior a concentração de fenol inicial.

Nestas condições era necessário aumentar o tempo do processo degradativo para garantir também a remoção dos produtos intermediários.

4.3.3 Planejamento experimental para o processo (BiPO₄/H₂O₂/UV)

Para otimização dos reagentes usados na reação BiPO₄ (sintetizado)/H₂O₂/UV foi realizado um planejamento experimental fatorial de 2³ com delineamento do composto central rotacional (DCCR). Na Tabela 44 indicam-se os ensaios que foram realizados.

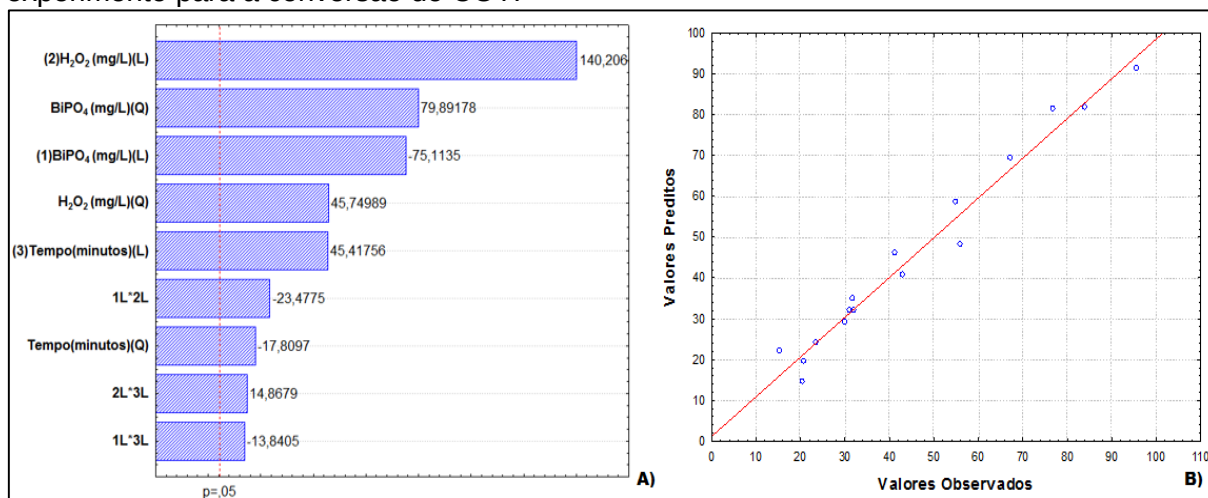
Com base na resposta do COT e nas análises cromatográficas realizadas foram encontradas as concentrações iniciais otimizadas de BiPO₄, peróxido de hidrogênio e o tempo de reação.

Tabela 44: Planejamento experimental (DCCR) com as variáveis H₂O₂, BiPO₄ e tempo para o reator anular de bancada.

Ensaio	BiPO ₄ (mg·L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg·L ⁻¹)	Tempo(minutos)	Degradação fenol (%)	Conversão COT(%)
1	-1(87)	-1(900)	-1(120)	86,50	30,02
2	1(174)	-1(900)	-1(120)	57,60	15,41
3	-1(87)	1(1800)	-1(120)	86,54	67,43
4	1(174)	1(1800)	-1(120)	67,80	41,44
5	-1(87)	-1(900)	1(240)	65,43	43,03
6	1(174)	-1(900)	1(240)	59,10	23,70
7	-1(87)	1(1800)	1(240)	99,99	95,56
8	1(174)	1(1800)	1(240)	96,70	55,16
9	-1,68 (57,34)	0(1350)	0(180)	98,67	77,00
10	+1,68(203,66)	0(1350)	0(180)	71,23	56,00
11	0(130,50)	-1,68(593,19)	0(180)	58,50	21,00
12	0(130,50)	+1,68(2106,81)	0(180)	95,89	83,39
13	0(130,50)	0(1350)	-1,68(79,09)	60,80	20,67
14	0(130,50)	0(1350)	+1,68(280,91)	88,23	31,89
15	0(130,50)	0(1350)	0(180)	72,00	31,20
16	0(130,50)	0(1350)	0(180)	75,60	32,10
17	0(130,50)	0(1350)	0(180)	70,90	31,98

No diagrama de Pareto ilustra-se ordenadamente o efeito das concentrações H₂O₂, BiPO₄ e tempo (Figura 70A). Verifica-se que a concentração de H₂O₂ é a que mais influencia o processo. No mesmo diagrama também se pode observar que todas as interações envolvidas no processo possuem relevância.

Figura 70: A) Diagrama de pareto para o processo $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em planejamento 2^3 DCCR da conversão do COT. B) Valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para a conversão do COT.



De acordo com a Figura 70B, verifica-se que os valores calculados, apresentam uma distribuição uniforme em relação à linha de tendência significando que os desvios positivos e negativos estão na mesma proporção, não havendo um comportamento tendencioso.

A Equação 46 representa-se o modelo matemático para conversão de COT [$Y_{\text{COT}}(\%)$], sendo $X_1 = \text{BiPO}_4(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$, $X_2 = \text{H}_2\text{O}_2(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ e $X_3 = \text{tempo em minutos}$.

$$\begin{aligned}
 Y_{\text{COT}}(\%) = & 31,95(\pm 0,28) - 19,8648(\pm 0,2644).X_1 + 23,2544(\pm 0,2911).X_1^2 \\
 & + 37,0800(\pm 0,2645).X_2 + 13,3172(\pm 0,2911).X_2^2 + 12,0113(\pm 0,2645).X_3 \\
 & - 5,1840(\pm 0,2911).X_3^2 - 8,1125(\pm 0,3455).X_1.X_2 \\
 & - 4,7825(\pm 0,3455).X_1.X_3 + 5,1475(\pm 0,3455).X_2.X_3
 \end{aligned}
 \quad (46)$$

Na Tabela 45 são apresentados os dados de análise de variância (ANOVA) para o planejamento fatorial 2^3 DCCR. A variável explica que o modelo quadrático foi igual a 97,40% e o valor máximo explicável igual a 99,99% indicando um bom ajuste do modelo.

Tabela 45: Análise de variância para planejamento DCCR no reator anular de bancada aplicando processo $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

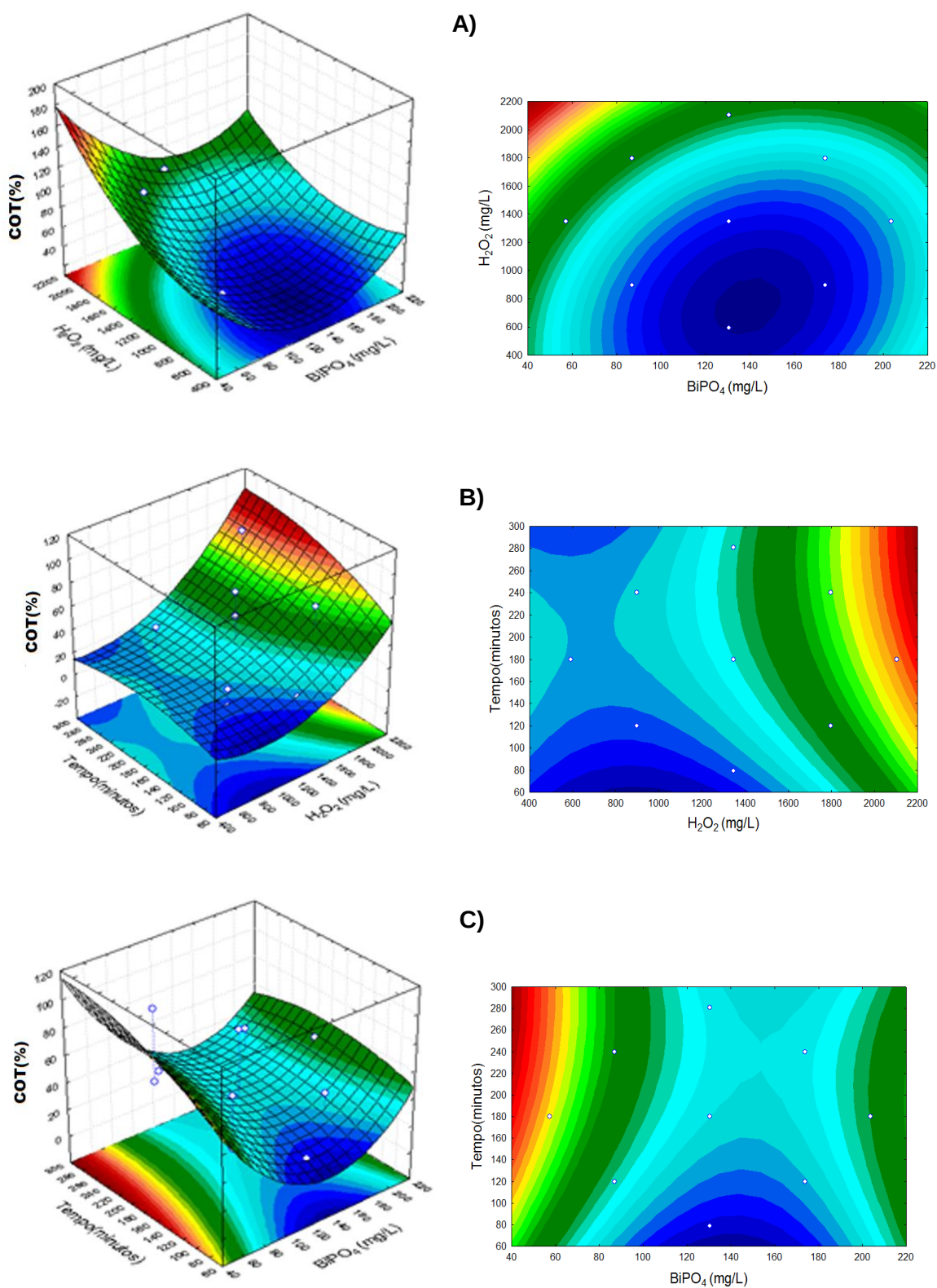
	Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de g. l.	Média quadrática	F Calculado	F Tabelado
Conversão	Regressão	9012,687	9	1001,141	29,15	> 3,68
COT	Resíduos	240,467	7	34,350		
	Total	9253,154	16			
% Variação explicada: 97,40%						
% Máxima de variação explicada: 99,99%						

Nºg.l.: número de grau de liberdade

Analisando o $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} da regressão, nota-se que $F_{\text{calculado}}(29,15) > F_{\text{tabelado}} (3,68)$ sendo por isso o modelo significativo. Assim o modelo quadrático descreveu satisfatoriamente a superfície de resposta.

As Figuras 71A, 71B e 71C mostram a superfície de resposta e curva de contorno para os ensaios de COT em função da quantidade de H_2O_2 , BiPO_4 e do tempo de reação que foram originadas a partir do modelo quadrático, conforme o supracitado.

Figura 71: A) Superfícies de respostas com curvas de contornos do modelo quadrático para o processo $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.



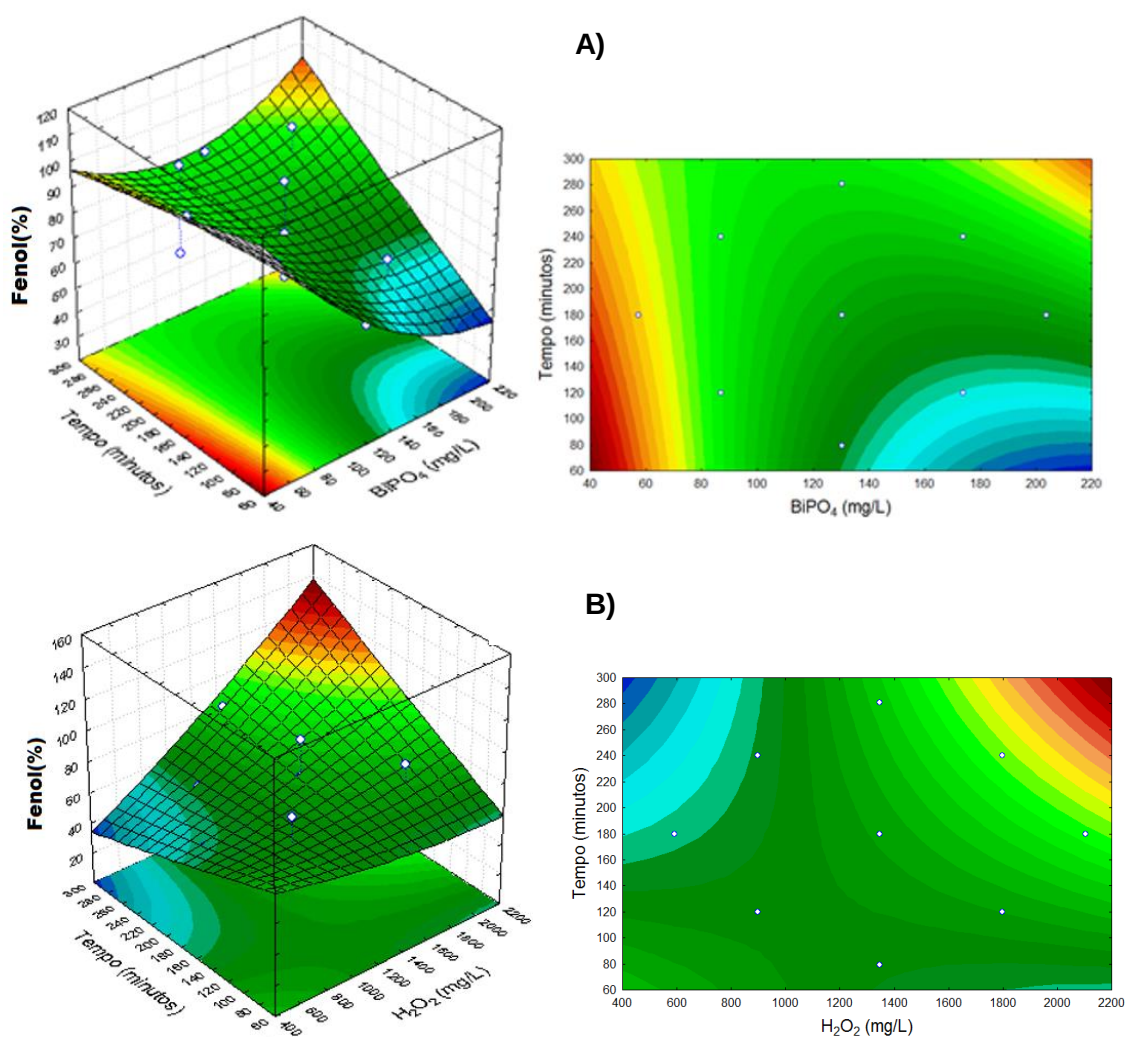
A princípio, analisando as tendências de máximo de remoção do COT, observa-se que houve uma inversão da curvatura da superfície de resposta, notando-se que

os valores de COT tendem a reduzir com o aumento do catalisador e diminuição do tempo de reação e do H_2O_2

Na Figura 72A e 72B mostram-se as superfícies de resposta e a curva de contorno originada a partir do modelo quadrático quando a degradação do fenol ocorria pelo processo $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Na 72A, a degradação poderá ser melhorada fixando a concentração de BiPO_4 num valor máximo de $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para estas condições era necessário um nível de tempo menor em torno de 120 minutos.

Na Figura 72B representam-se a degradação do fenol em função da concentração de H_2O_2 e do tempo de reação, indicando que poderá haver melhora na degradação de fenol aumentando significativamente ambas variáveis estudadas (H_2O_2 e tempo).

Figura 72: A) Superfícies de respostas do modelo quadrático com as curvas de contornos para a variação da degradação de fenol via processo $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.



As melhores condições para a degradação de fenol, foi obtida com os seguintes valores $87 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para BiPO_4 , $1800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para H_2O_2 em 240 minutos para o tempo de reação, atingindo-se nestas condições um percentual de 99,99% de degradação de fenol.

4.3.3.1 Efeito das concentrações do catalisador BiPO_4 e do H_2O_2

A quantidade de carga de catalisador é um fator preponderante no processo fotocatalítico de degradação porque a eficiência pode ser fortemente influenciada pelo número de sítios ativos e capacidade de adsorção do catalisador utilizado (LATHASREE *et al.*, 2004).

Conforme se demonstra na Tabela 44, quanto maior a quantidade do BiPO_4 utilizado no tratamento, tanto menor é a proporção de degradação do fenol e mineralização do COT, de acordo com a Figura 71. Observou-se que, utilizando soluções de H_2O_2 com concentração de $1800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante 4 horas, a mineralização do COT variava de 96% para 55% quando a concentração do catalisador passava de 87 para $174 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Isto levou-nos a concluir que ao contrário do que se previa um aumento na quantidade de carga do catalisador tem um efeito negativo sobre a degradação fotocatalítica do composto proposto.

Zhang *et al.* (2014) apresentaram um estudo sobre a proporção de degradação e mineralização finais do fenol em função da quantidade de carga de BiPO_4 como catalisador da reação de degradação do fenol. Inicialmente, a taxa de degradação e mineralização aumentaram com o aumento da quantidade de BiPO_4 até se atingir um valor ótimo de carga correspondente a $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Este efeito foi atribuído ao aumento da fotodegradação proporcionada pelo aumento de pares elétrons/lacunas e consequente formação de radicais hidroxilas, que resultava num aumento da degradação do composto. Contudo, à semelhança dos resultados obtidos, um excesso de BiPO_4 para além da quantidade ótima provocava um efeito negativo na degradação fotocatalítica do fenol.

No estudo realizado verificou-se a relação de mineralização e de degradação de fenol diminuíam quando a carga de catalisador aumentava de 1 para $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. O efeito de blindagem das partículas suspensas é a principal causa desse fenômeno. Apesar do aumento do número de sítios ativos para a fotocatalise, as partículas de fotocatalisador sobrecarregadas podem reduzir a intensidade da luz incidente, por reflexão (CHIOU *et al.*, 2008).

A degradação e mineralização de fenol aplicando BiPO_4 assistido com H_2O_2 foi realizado por Liu *et al.* (2013). Os autores observaram que, tanto a degradação quanto a mineralização do fenol por BiPO_4 pode ser acelerada pela adição de H_2O_2 em concentração acima de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para concentrações baixas de H_2O_2 as taxas de degradação e mineralização de fenol podem ser inibidas devido ao consumo de lacunas fotogeradas pelo H_2O_2 adsorvido em BiPO_4 . Foram utilizados $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de BiPO_4 e $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 (cerca de 16 vezes a quantidade estequiométrica para a completa mineralização do fenol) verificando-se uma degradação completa do fenol mas apenas 70% de COT foi removido durante as 4 horas em que o processo ocorreu.

4.3.3.2 Efeito do pH

Algumas propriedades dos fotocatalisadores, como a sua carga superficial, o potencial da banda plana e a dissociação dos compostos em solução, são altamente dependentes do pH. Além disso, o valor de pH é um parâmetro crítico para reações químicas e o seu efeito sobre o processo de fotodegradação (GUPTA *et al.*, 2012; VALENCIA *et al.*, 2012).

Zhang *et al.* (2014) estudaram a degradação fotocatalítica de fenol sobre BiPO_4 em diferentes condições de pH. Foram efetuadas cinco reações catalíticas com concentrações iniciais de fenol de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e com soluções de catalisador a diferentes valores de pH (pH = 2, 4, 6, 8 e 10). Foi presenciado uma diminuição do COT que ocorria mais rapidamente sob condições ácidas do catalisador do que sob condições básicas. Verificou-se no entanto que a taxa de conversão máxima de 75% era obtida para um valor ótimo de pH igual a 4. Contudo, em condições alcalinas, as reações catalíticas eram inibidas verificando-se que para o pH igual a 8 apenas 31% de fenol era convertido em CO_2 e H_2O . Quando o pH era aumentado para 10, por exemplo, apenas se conseguiam taxas de mineralização de 9,43%.

A interação entre as moléculas de fenol e BiPO_4 desempenha um papel significativo na eficiência de fotocatalise. Em primeiro lugar a superfície do catalisador fica carregada positivamente quando $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ (ponto de carga zero) enquanto que a sua carga superficial é negativa sempre que o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$. Em segundo lugar, sob condições ácidas, as moléculas de fenol existem principalmente na sua forma não-iônica sendo por isso a extensão da sua adsorção maximizada (CHIOU *et al.*, 2008). Como resultado, a interação entre moléculas de fenol carregadas negativamente e

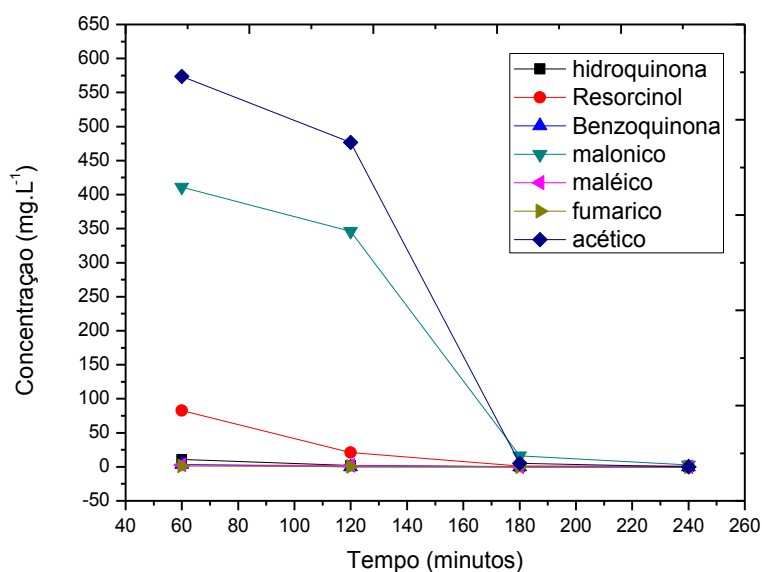
partículas de BiPO_4 carregadas positivamente aumenta, favorecendo deste modo a fotocatalise. Para valores de pH mais elevados, as moléculas de fenol existem na forma de anions fenolato que têm mais tendência de se dissolverem na solução do que ficarem adsorvidas à superfície das partículas do catalisador, produzindo-se uma redução da reação fotocatalítica. Tal fenômeno foi relatado em estudos anteriores sobre a degradação fotocatalítica de fenol utilizando TiO_2 como catalisador (WEI *et al.*, 1990). Considerando os resultados obtidos no presente estudo sobre a influência do pH no processo de catálise, optou-se trabalhar com o pH entre 4 a 6 sempre que se utilizava o processo do $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

4.3.3.3 Formação de intermediários durante processo $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Na Figura 73 representam-se os intermediários formados e que foram detectados e identificados durante a reação da degradação do fenol aplicando o tratamento com $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Os intermediários observados foram: hidroquinona, resorcinol, p-benzoquinona e ácidos: malônico, maléico, fumárico e acético corroborando com estudos feitos por outros autores, como Liu *et al.* (2013) que analisaram a degradação de fenol utilizando o mesmo catalisador a um pH (5,8) e observaram que favoreceu formação do composto 4,4-dihydroxybifenil como principal intermediário e demais compostos gerados como hidroquinona, p-benzoquinona e catecol sendo detectados por CLAE, os ácidos carboxílicos não foram detectados.

Neste processo não foi identificado a formação do catecol e do ácido succínico nos intermediários, podendo ser devido a formação de outros compostos mais complexos dificultando a eficiência da remoção dos mesmos, precisando assim maior tempo para degradá-los. Uma vez que neste processo 120 minutos ainda não foram suficientes para mineralizá-los quase totalmente, o que no já não foi observado no processo foto-Fenton, que em apenas 120 minutos a degradação de todos os intermediários foi quase total.

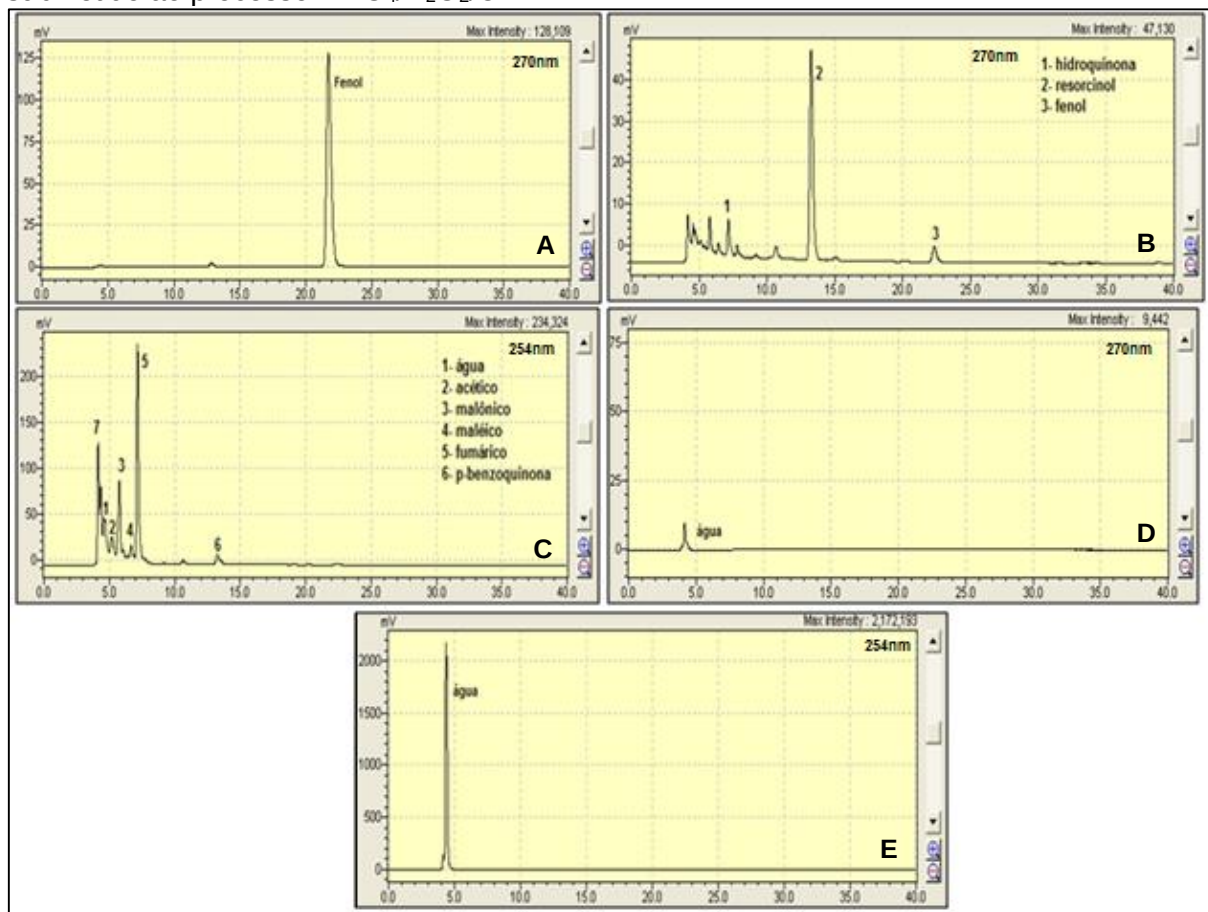
Figura 73: Intermediários do fenol observados aplicando tratamento $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.



O tratamento proposto baseado na utilização do processo $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi uma alternativa eficiente para o tratamento de efluentes, possibilitando o reuso do mesmo nas indústrias já que compostos intermediários foram quase todos mineralizados necessitando assim de um maior tempo em relação do processo foto-Fenton. Nas condições estudadas não será preciso nenhum outro tratamento complementar, uma vez que com 96% do COT foi convertido em CO_2 e água, estando o mesmo dentro das normas impostas pela CONAMA 437/2011.

Na Figura 74 mostra os cromatogramas com os intermediários identificados durante o processo abordado.

Figura 74: Cromatogramas dos compostos observados antes do tratamento (A), durante (2 horas) (B e C) para comprimento de onda de 270 e 254 nm, respectivamente e após tratamento (4 horas) (D e E) para comprimento de onda de 270 e 254 nm, respectivamente submetido ao processo $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.



4.3.3.4 Modelagem cinética aplicada ao tratamento $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Os valores obtidos para as constantes k_1 , k_2 e k_3 no tratamento proposto foram de $0,036 \text{ min}^{-1}$, $0,016 \text{ min}^{-1}$ e $0,008 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Observou-se nas constantes cinéticas que a degradação de fenol e dos compostos não refratários ($k_1 = 0,036 \text{ min}^{-1}$) é maior que a mineralização dos compostos refratários (B) em substratos finais ($k_2 = 0,016 \text{ min}^{-1}$), enquanto a degradação de fenol e compostos não refratários (A) em substratos finais ($k_3 = 0,008 \text{ min}^{-1}$) é bem reduzida em comparação às demais reações envolvidas.

Os resultados destas constantes cinéticas corroboraram os resultados apresentados por Azevedo et al (2006) que ao avaliar a cinética da degradação de fenol observaram que a constante (k_1) correspondente à transformação do fenol em compostos intermediários é, na maioria das vezes, sempre maior do que a constante (k_2) relativa à transformação dos compostos intermediários em substratos finais,

concluindo os autores que este fenômeno é uma característica de alguns processos oxidativos.

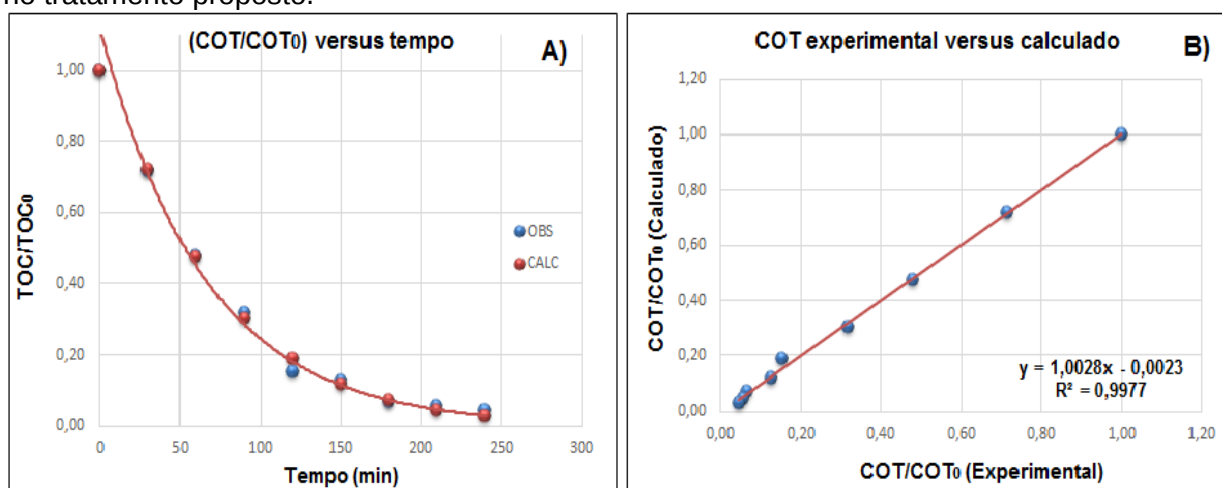
Os valores do COT/COT_0 observados e calculados estão representados na Tabela 46 considerando o modelo cinético aplicado ao tratamento $BiPO_4/H_2O_2/UV$.

Tabela 46: Valores do COT/COT_0 observados e calculados

t (min)	COT ($mgC \cdot L^{-1}$)	COT/COT_0 (Observado)	COT/COT_0 (Calculado)	e^2	E
0	154,20	1,00	1,00	4,93e-32	0,00
30	110,50	0,72	0,72	1,417e-05	0,00
60	73,80	0,48	0,47	2,679e-05	0,01
90	48,80	0,32	0,30	0,0002536	0,02
120	23,48	0,15	0,19	0,001284	-0,04
150	19,65	0,13	0,12	0,0001085	0,01
180	10,20	0,07	0,07	4,165e-05	-0,01
210	8,60	0,06	0,04	0,0001162	0,01
240	6,84	0,04	0,03	0,0002725	0,02
Função OBJ =				0,21%	0,01

A Figura 75A mostra a relação dos valores do COT/COT_0 , observados e calculados através do modelo cinético, com o tempo de reação, concluindo-se que não existe diferença significativa entre eles.

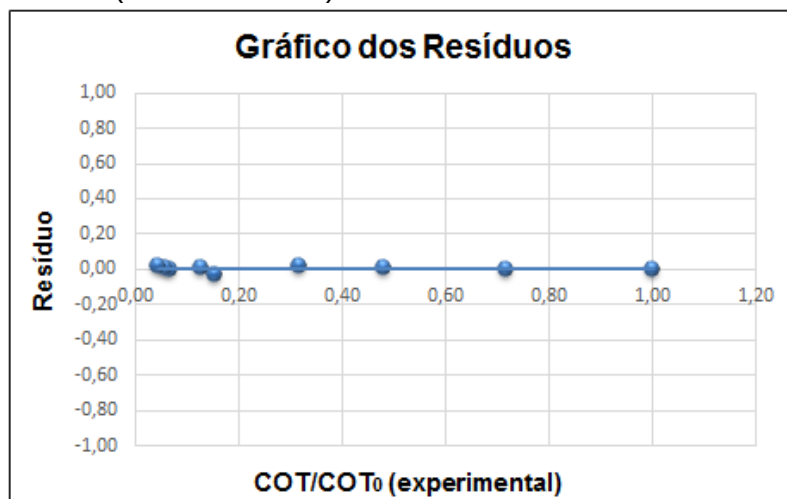
Figura 75: A) Ajuste do modelo cinético agrupado aos dados experimentais da conversão do COT pelo processo $BiPO_4/H_2O_2/UV$ na sua condição ótima de operação: $[BiPO_4] = 87 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, $[H_2O_2] = 1800 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, $pH = 4$, $T = 25^\circ C$; B) Comparação entre os valores calculados e observados no tratamento proposto.



Na Figura 75B observamos uma boa correlação entre os dados obtidos experimentalmente e os dados teóricos calculados. O gráfico de resíduos gerado (Figura 76) confirmou que a diferença entre os valores calculados e os observados

não era significativa mostrando assim que o modelo cinético adotado se pode aplicar de forma satisfatória à conversão do COT ao longo do tempo.

Figura 76: Gráfico de distribuição de resíduos do modelo cinético ($\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).



4.3.4 Planejamento experimental para o processo ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Para otimização dos reagentes utilizados na reação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi realizado um planejamento experimental fatorial de 2^3 com Delineamento do Composto Central Rotacional (DCCR). Na Tabela 47 apresentam-se os ensaios que foram realizados no referido planejamento aplicado.

Tabela 47: Planejamento experimental (DCCR) com as variáveis TiO_2 , H_2O_2 e tempo para o reator anular de bancada

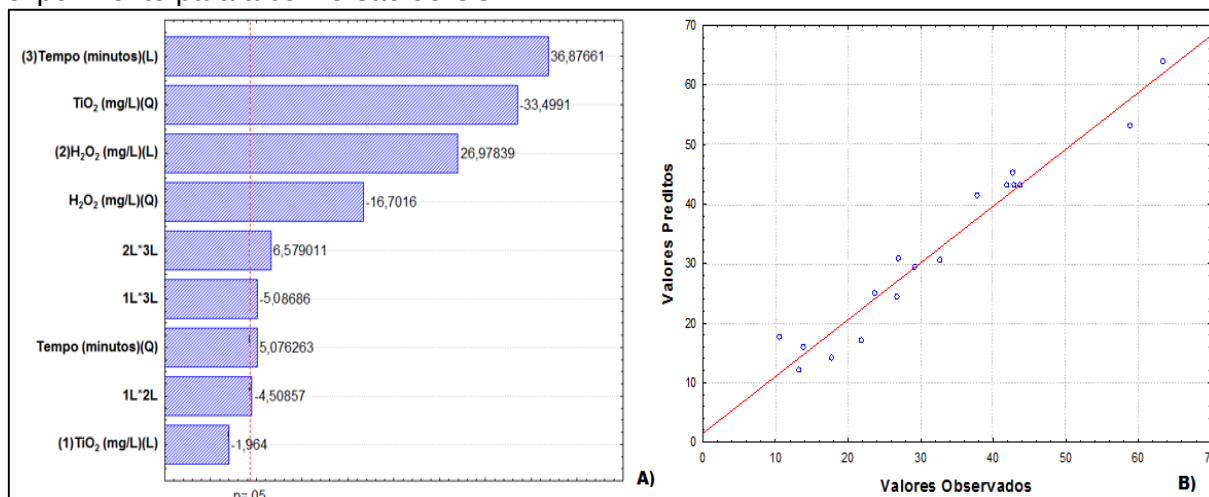
Ensaio	$\text{TiO}_2(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Tempo(minutos)	Degradação fenol (%)	Conversão COT(%)
1	-1(87)	-1(900)	-1(120)	85,90	13,30
2	1(174)	-1(900)	-1(120)	75,06	10,58
3	-1(87)	1(1800)	-1(120)	78,30	23,81
4	1(174)	1(1800)	-1(120)	83,98	26,84
5	-1(87)	-1(900)	1(240)	85,69	27,10
6	1(174)	-1(900)	1(240)	94,16	29,32
7	-1(87)	1(1800)	1(240)	92,00	58,89
8	1(174)	1(1800)	1(240)	87,00	42,73
9	-1,68 (57,34)	0(1350)	0(180)	79,90	14,00
10	+1,68(203,66)	0(1350)	0(180)	83,45	17,83
11	0(130,50)	-1,68(593,19)	0(180)	88,56	21,97
12	0(130,50)	+1,68(2106,81)	0(180)	84,67	37,8
13	0(130,50)	0(1350)	-1,68(79,09)	81,23	32,80
14	0(130,50)	0(1350)	+1,68(280,91)	99,99	63,40
15	0(130,50)	0(1350)	0(180)	92,00	43,87

continuação da Tabela 47

16	0(130,50)	0(1350)	0(180)	91,20	42,93
17	0(130,50)	0(1350)	0(180)	92,30	41,89

No diagrama de Pareto (Figura 77A) ilustra-se ordenadamente o efeito das variáveis H_2O_2 , TiO_2 e tempo. De acordo com os resultados obtidos observa-se que o tempo da reação é o que mais influencia o processo. No mesmo diagrama também se pode verificar que todas as interações envolvidas no processo possuem relevância, exceto o efeito principal linear da concentração de TiO_2 .

Figura 77: A) Diagrama de pareto para o processo $TiO_2/H_2O_2/UV$ em planejamento 2^3 DCCR da conversão do COT. B) Valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para a conversão do COT.



De acordo com a Figura 77B verifica-se que os valores calculados, apresentam uma distribuição uniforme em relação à linha de tendência significando que desvios positivos e negativos estão na mesma proporção, não havendo um comportamento tendencioso. A Equação 47 representa o modelo matemático que representa a conversão de COT [$Y_{COT}(\%)$], sendo $X_1=TiO_2(mg \cdot L^{-1})$, $X_2=H_2O_2(mg \cdot L^{-1})$ e $X_3=Tempo$ em minutos.

$$\begin{aligned}
 Y_{COT}(\%) = & 42,99(\pm 0,57) - 1,0527(\pm 0,5360).X_1 - 19,7623(\pm 0,5899).X_1^2 \\
 & + 14,4607(\pm 0,5360).X_2 - 9,8532(\pm 0,5899).X_2^2 + 19,7661(\pm 0,5360).X_3 \\
 & + 2,9947(\pm 0,5899).X_3^2 - 3,1575(\pm 0,7003).X_1.X_2 \\
 & - 3,5625(\pm 0,7003).X_1.X_3 - 4,6075(\pm 0,7003).X_2.X_3
 \end{aligned}
 \quad (47)$$

Na Tabela 48 são apresentados os dados de análise de variância (ANOVA) para o planejamento fatorial 2^3 DCCR. A variável explicada do modelo quadrático foi igual

a 95,35% e o valor máximo explicável igual a 99,95% indicando um bom ajuste do modelo.

Tabela 48: Análise de variância para planejamento DCCR no reator anular de bancada aplicando processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

	Fonte variação	Soma quadrática	Nº g.l.	Média quadrática	F Calculado	F tabelado
Conversão COT	Regressão	3569,617	9	396,624	15,84	> 3,68
	Resíduos	175,284	7	25,040		
	Total	3774,901	16			
	% Variação explicada: 94,56%					
	% Máxima de variação explicada: 99,95%					

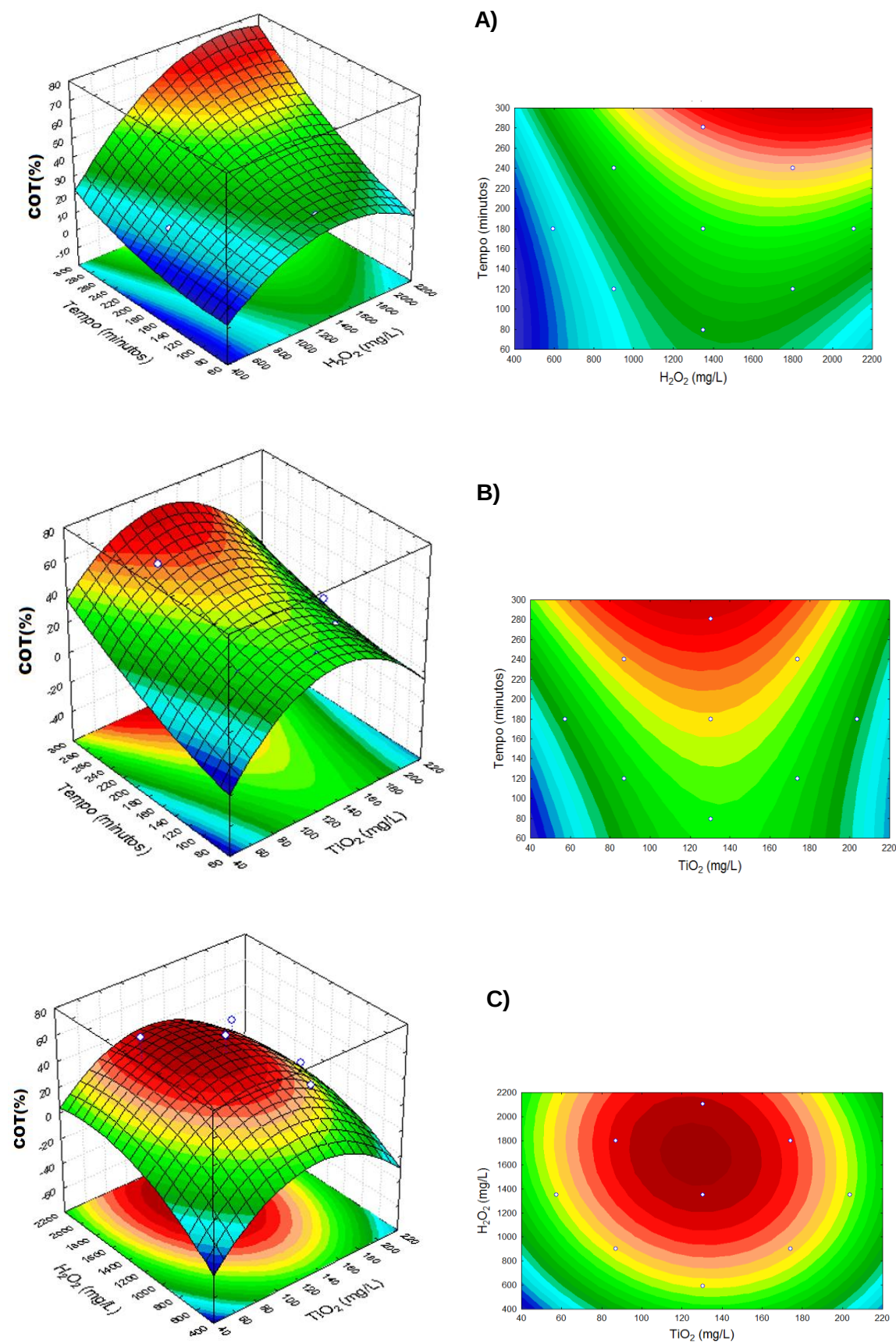
Nºg.l.: número de grau de liberdade

Verificou-se que o modelo foi significativo, uma vez que o $F_{\text{calculado}}(15,84) > F_{\text{tabelado}}(3,68)$, ratificando que a regressão foi considerada significativa, não apenas estatisticamente como também para fins preditivos. Assim o modelo quadrático descreveu satisfatoriamente a superfície de resposta.

Gerado o modelo e definidos os efeitos significativos podemos avaliar, através do estudo da metodologia superfície de resposta, a interferência das variáveis estudadas na resposta, ou seja, na conversão do COT.

A Figura 78A mostra a superfície de resposta e curva do efeito de interação entre o tempo e a quantidade de peróxido, usando o TiO_2 como catalisador. Verifica-se um aumento acentuado na conversão do COT, à medida que se aumenta, simultaneamente, o tempo da reação e a quantidade de H_2O_2 . Isto ocorre porque, ao aumentarmos o tempo de reação, aumenta o contato entre reagentes garantindo a formação de mais produtos. Também ao aumentar-se a quantidade de H_2O_2 , a quebra da molécula dos compostos é mais efetiva, aumentando assim a conversão do COT. Na Figura 78B mostra-se a relação entre a interação do TiO_2 quando a sua concentração varia entre 70 e 170 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ com o tempo de reação sempre que este varia entre 240 a 300 minutos. Os valores obtidos mostram que as maiores conversões de COT ocorreram para os níveis de concentração do TiO_2 entre os intervalos de concentração 80 a 180 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

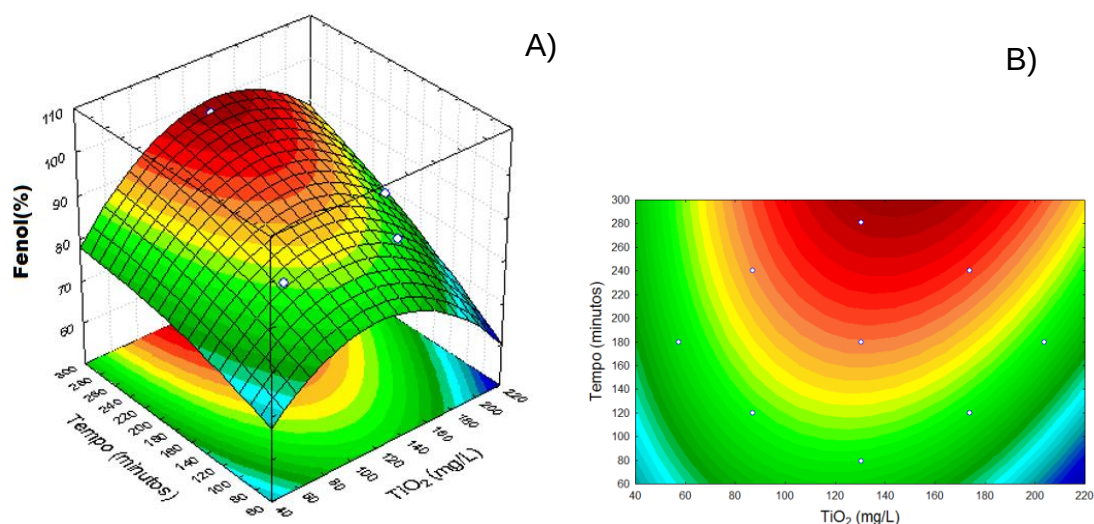
Figura 78: A) Superfícies de respostas e curvas de contornos do modelo quadrático para o processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.



Na Figura 78C, segundo a análise estatística e a interpretação dos resultados obtidos, a maior eficiência do processo na conversão do COT é alcançada quando as concentrações do H_2O_2 e TiO_2 são, respectivamente 1350 e $130,50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, o que confirma os dados anteriores das superfícies de resposta.

A Figura 79A e 79B, apresentam a superfície de resposta e curva de contorno, para o efeito da interação do tempo de reação com os teores TiO_2 . Verifica-se que as maiores degradações de fenol ocorreram para os maiores níveis de tempo quando as concentrações de TiO_2 e de H_2O_2 eram fixadas em $130,50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $1350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Estes resultados apresentam semelhança aos anteriormente apresentados para os valores de COT.

Figura 79: Superfície de resposta do modelo quadrático e curva de contorno para a variação da degradação de fenol no processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.



4.3.4.1 Efeito do catalisador TiO_2 e do H_2O_2

A seleção da carga ideal do catalisador é importante, a fim de minimizar o excesso de catalisador e assegurar a total absorção de fótons. Na Tabela 47 demonstrou-se o efeito da alteração da concentração do catalisador na conversão do COT. A extensão da conversão foi aumentando com o acréscimo do catalisador carregado, até cerca de $130,50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Contudo, quando se aumentava a concentração para cerca do dobro ($203,66 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) não se observou qualquer efeito significativo sobre a taxa de conversão.

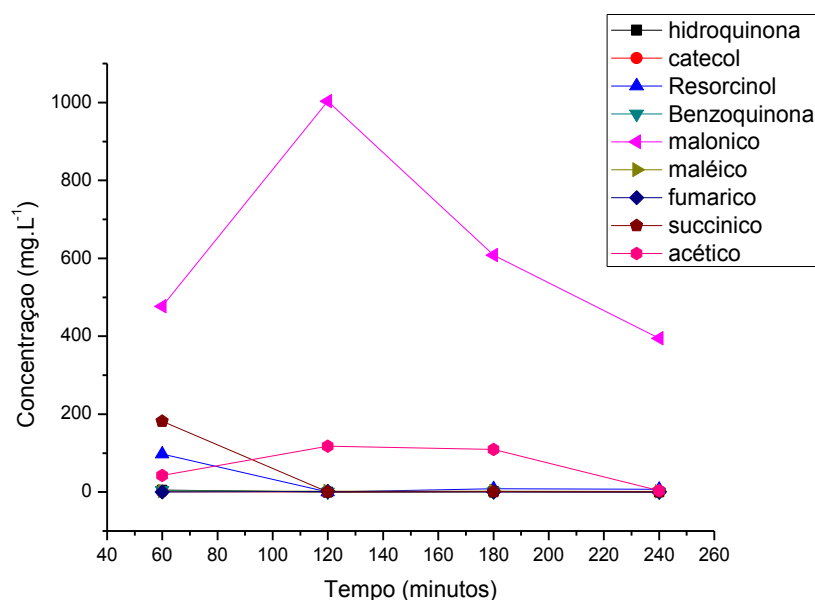
A concentração de catalisador a ser adicionado ao processo de tratamento depende de vários fatores como por exemplo, a geometria do reator, condições operacionais, comprimento de onda e intensidade da fonte de luz. Por isso a sua

adição deve se feita numa quantidade tal que se garanta que toda a sua superfície fique exposta à luz. Quando a concentração é demasiada elevada ocorre um efeito de blindagem das partículas em excesso, mascarando uma parte da superfície fotossensível e consequentemente comprometendo a penetração da luz (SILVA *et al.*, 2007).

4.3.4.2 Formação de intermediários pelo processo $TiO_2/H_2O_2/UV$

A partir da análise cromatográfica identificaram-se os compostos intermediários formados pelo processo de tratamento proposto (Figura 80).

Figura 80: Intermediários do fenol observados aplicando tratamento $TiO_2/H_2O_2/UV$.

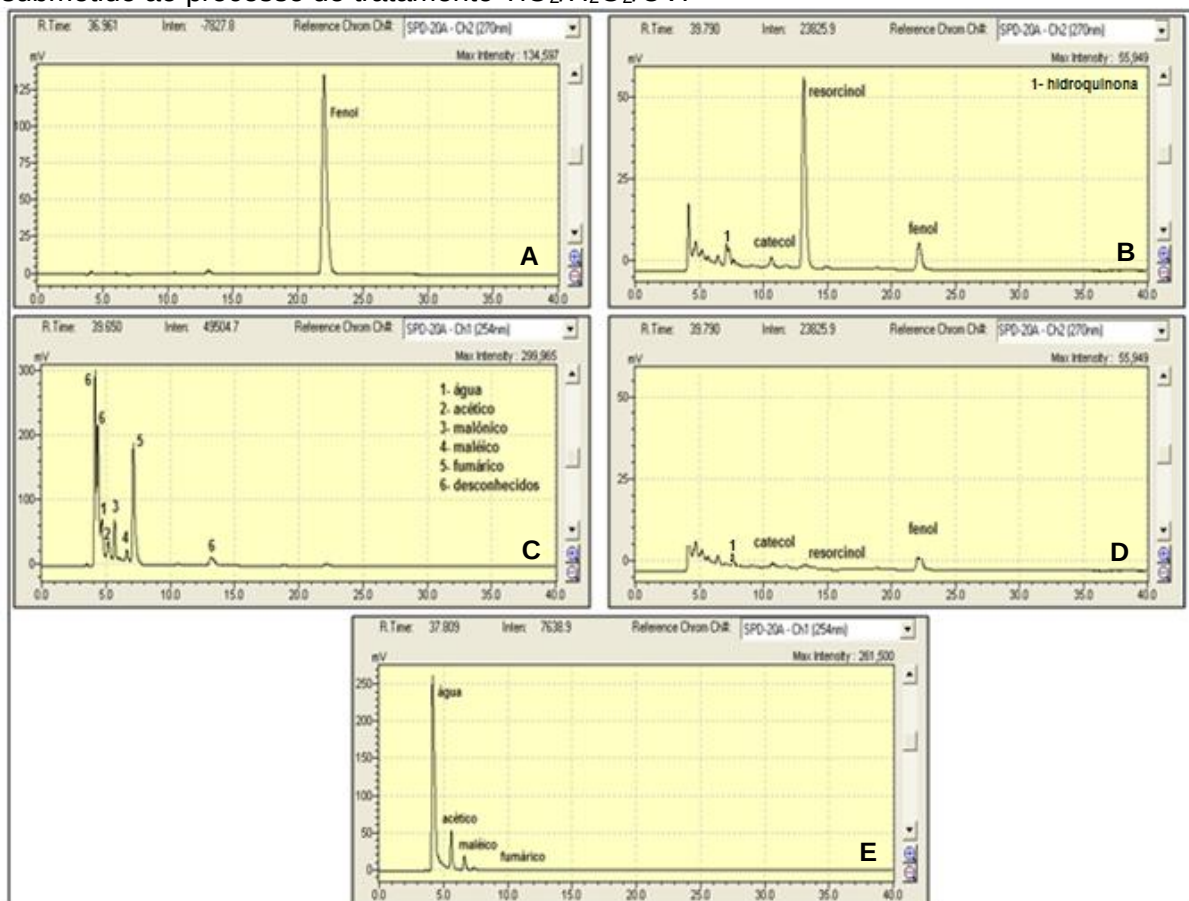


Verificou-se que, a partir de 1 hora, houve uma maior formação do composto resorcinol e do ácido malônico e que quantidades significativas do composto catecol e ácido maléico também estavam presentes. De acordo com outros autores como Bellardita *et al.* (2012) que avaliaram a formação de intermediários da oxidação do fenol aplicando TiO_2 comercial como catalisador e os resultados por eles obtidos indicaram que os produtos primários formados tinham uma tendência a gerar compostos orto e para-mono-hidroxi, entre eles, o catecol e a hidroquinona. Zhang *et al.* (2013) identificaram os compostos hidroquinona, catecol e p-benzoquinona como os principais intermediários formados na degradação de fenol com aplicação do catalisador TiO_2 , num reator anular de bancada.

Neste processo foi averiguado que o tempo correspondente a 240 minutos não era suficiente para degradar todos os intermediários formados.

Os cromatogramas com o fenol e intermediários detectados estão apresentados na Figura 81.

Figura 81: Cromatogramas dos compostos observados antes do tratamento (A), durante (2 horas) (B e C) para comprimento de onda de 270 e 254 nm, respectivamente e após tratamento (4 horas) (D e E) para comprimento de onda de 270 e 254 nm, respectivamente submetido ao processo de tratamento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.



4.3.4.3 Modelo cinético para o processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Os valores obtidos para as constantes k_1 , k_2 e k_3 foram de $0,08 \text{ min}^{-1}$, $0,09 \text{ min}^{-1}$ e $0,001 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Conclui-se então que a degradação de fenol e intermediários não refratários (A) em produtos intermediários (B) ocorre com uma velocidade de reação um pouco menor ($k_1 = 0,08 \text{ min}^{-1}$) que a mineralização dos intermediários refratários (B) em produtos finais (C) ($k_2 = 0,09 \text{ min}^{-1}$), enquanto a mineralização do fenol e dos intermediários não refratários (A) em produtos finais (C) apresenta uma velocidade de reação bastante reduzida ($k_3 = 0,001 \text{ min}^{-1}$) em comparação às demais reações envolvidas.

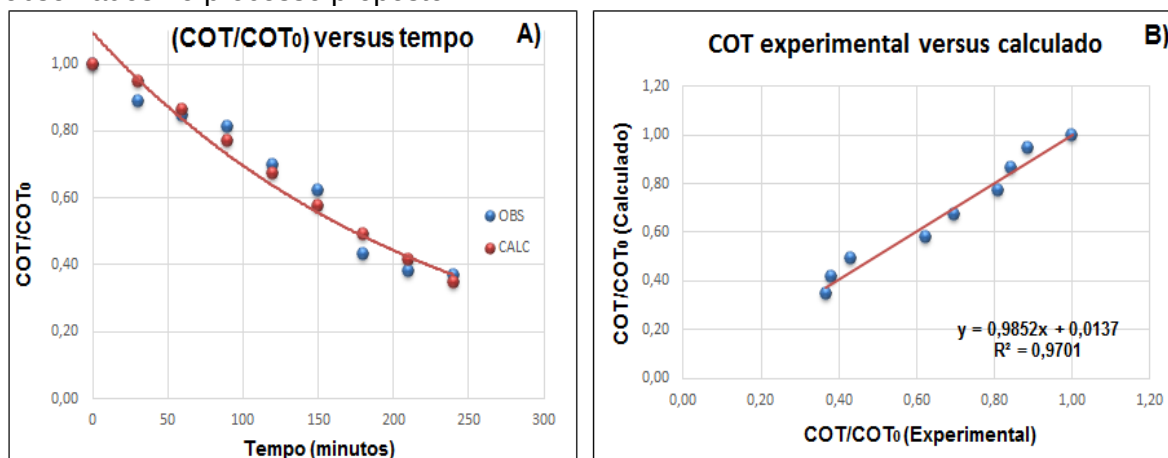
Os valores do COT/COT_0 observados e calculados estão representados na Tabela 49 considerando o modelo cinético aplicado ao COT proveniente do tratamento ($TiO_2/H_2O_2/UV$).

Tabela 49: Valores do COT/COT_0 observados e calculados no processo ($TiO_2/H_2O_2/UV$).

t (min)	COT ($mgC \cdot L^{-1}$)	COT/COT_0 (Observado)	COT/COT_0 (Calculado)	e^2	E
0	158,10	1,00	1,00	0	0,00
30	140,30	0,89	0,95	0,0034269	-0,06
60	133,6	0,85	0,86	0,0003348	-0,02
90	128,2	0,81	0,77	0,0018157	0,04
120	110,37	0,70	0,67	0,0007374	0,03
150	98,57	0,62	0,58	0,0021119	0,05
180	68,32	0,43	0,49	0,00351	-0,06
210	60,17	0,38	0,41	0,0011282	-0,03
240	57,90	0,37	0,35	0,0003939	0,02
Função OBJ =				1,35%	-0,03

A Figura 82A mostra a relação dos valores do COT/COT_0 , observados e calculados através do modelo cinético, com o tempo de reação, concluindo-se que não existe diferença significativa entre eles. Na Figura 82B representa-se a correlação obtida entre estes valores concluindo-se que existe um bom ajuste para os resultados experimentais relativamente aos calculados.

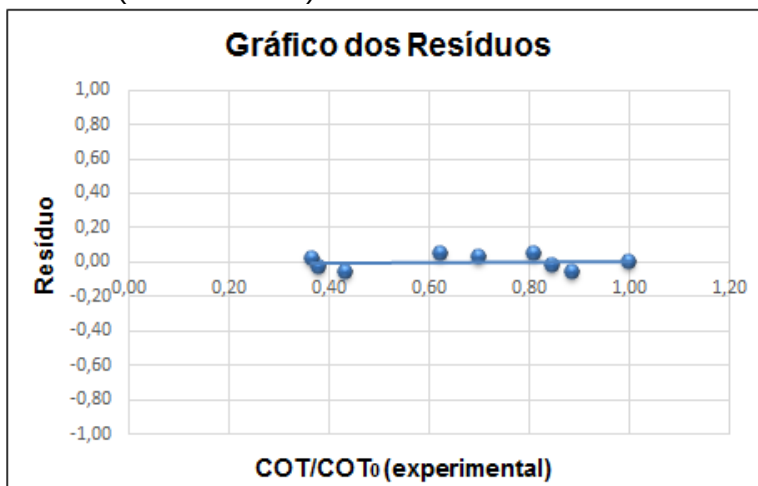
Figura 82: A) Ajuste do modelo cinético agrupado aos dados experimentais da conversão do COT pelo Processo $TiO_2/H_2O_2/UV$ na sua condição de operação: $[TiO_2]= 130,50 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, $[H_2O_2]= 1350 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, $pH= 6$, $T = 25^\circ C$; B) Comparação entre os valores calculados e observados no processo proposto.



Observando a Figura 83 correspondente ao gráfico de resíduos gerado constatou-se que a diferença entre os valores calculados e observados não foram

significativas, mostrando que o modelo cinético adotado representa, de forma satisfatória, a conversão do COT ao longo do tempo.

Figura 83: Gráfico de distribuição de resíduos do modelo cinético ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).



4.3.5 Planejamento experimental do processo ($\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Para a otimização dos compostos intervenientes no processo realizaram-se testes com base num planeamento experimental 2^2 , sendo as variáveis estudadas: concentração de H_2O_2 e a concentração inicial do catalisador $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4$. Em seguida foi feito um delineamento composto central rotacional (DCCR) com expansão dos pontos estudados (+1,41 e -1,41), para uma melhor análise da degradação do fenol e conversão do COT. Assim foram utilizados 4 pontos fatoriais (2^2), 4 pontos axiais ($2 \times n$) com 3 pontos centrais (3 replicatas).

Os resultados obtidos para as taxas de degradação do fenol (análise via CLAE) e da conversão de COT, utilizando planeamento simples e planeamento fatorial rotacional, encontram-se dispostos na Tabela 50. Na mesma Tabela apresenta-se ainda a descrição dos níveis dos fatores utilizados para as variáveis estudadas ($[\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e tempo).

A análise as Tabela 50 permite verificar que o melhor resultado obtido, tendo em vista a degradação do fenol e mineralização da matéria orgânica ocorreu no ensaio 3, o qual foi realizado nas seguintes condições: $[\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4]=87\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=1800\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ num tempo de reação de 4 horas. Nesse experimento obteve-se 100% de degradação do fenol e 67% de conversão de COT.

Tabela 50: Planejamento experimental (DCCR) com as variáveis $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4$ e H_2O_2 para o reator anular de bancada.

Ensaio	$\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Degradação fenol (%)	Conversão COT(%)
1	-1(87)	-1(900)	87,00	28,90
2	1(174)	-1(900)	98,50	21,45
3	-1(87)	1(1800)	94,30	67,00
4	1(174)	1(1800)	99,20	39,00
5	-1,41(68,98)	0(900)	81,34	45,00
6	+1,41(192,02)	0(900)	85,67	19,98
7	0(130,50)	-1,41(713,60)	89,93	25,67
8	0(130,50)	+1,42(1987)	88,30	39,90
9	0(130,50)	0(1350)	93,00	25,00
10	0(130,50)	0(1350)	92,00	26,20
11	0(130,50)	0(1350)	93,20	25,90

A Equação 48 representa o modelo matemático para a conversão de COT [$Y_{\text{COT}}(\%)$]. Sendo $X_1=\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ e $X_2=\text{H}_2\text{O}_2 (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$:

$$Y_{\text{COT}}(\%) = 25,71(\pm 0,36) - 17,7082(\pm 0,4416).X_1 + 10,0146(\pm 0,5256).X_1^2 + 18,9290(\pm 0,4415).X_2 + 10,2852(\pm 0,5252).X_2^2 - 10,2750(\pm 0,6245).X_1.X_2 \quad (48)$$

Na Tabela 51 são apresentados os dados de análise de variância (ANOVA) para o planejamento fatorial 2^2 DCCR. A variável explicada do modelo quadrático foi igual a 87,36% e o valor máximo explicável igual a 99,96% indicando um bom ajuste do modelo.

Tabela 51: Análise de variância para planejamento DCCR no reator anular de bancada aplicando processo $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

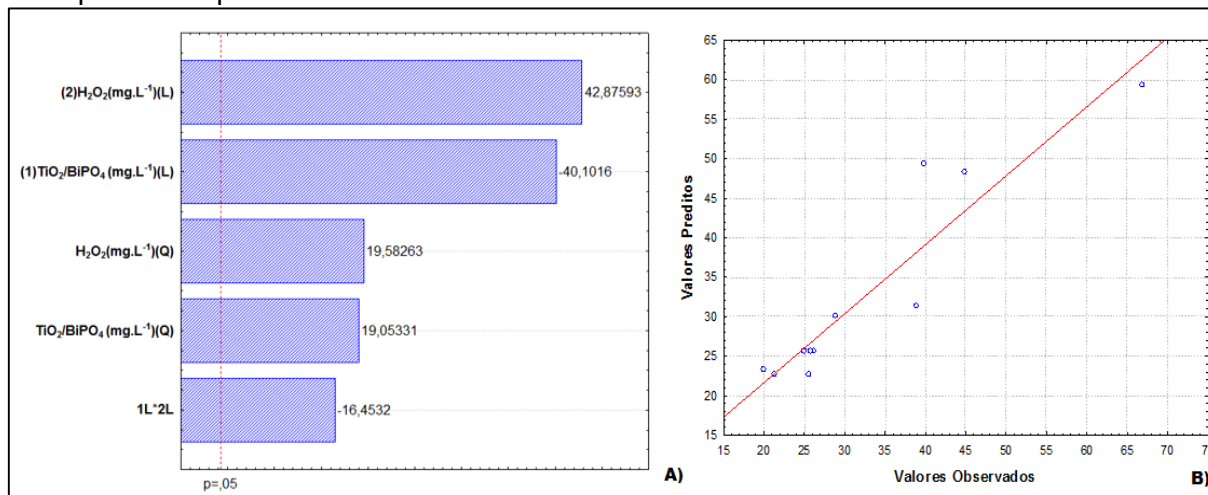
	Fonte variação	Soma quadrática	Nº g.l.	Média quadrática	F Calculado	F tabelado
Conversão COT	Regressão	1675,265	5	335,053	6,91	> 5,05
	Resíduos	242,366	5	48,473		
	Total	1917,631	10			
	% Variação explicada: 87,36%					
	% Máxima de variação explicada: 99,96%					

Nºg.l.: número de grau de liberdade

Foi observado o efeito dos fatores que condicionam a reação, nomeadamente, ($[\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e tempo de reação de 240 minutos, e suas interações através

de uma análise estatística. Conforme pode ser observado na Carta de Pareto apresentada na Figura 84A.

Figura 84: A) Diagrama de pareto para o processo $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em planejamento 2^2 DCCR da conversão do COT. B) Valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para a conversão do COT.

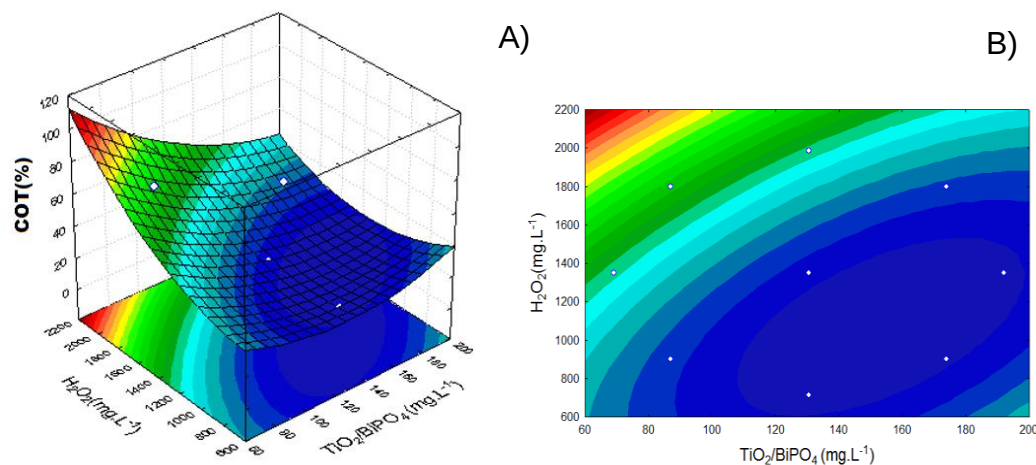


O diagrama de pareto representado na Figura 84A indica os efeitos das variáveis estudadas sobre o sistema. É possível notar que todas as variáveis possuem efeitos significativos, tanto linearmente como quadraticamente.

De acordo com a Figura 84B verifica-se que os valores calculados, apresentam uma distribuição próxima em relação à linha de tendência significando que desvios positivos e negativos estão na mesma proporção, não havendo um comportamento tendencioso.

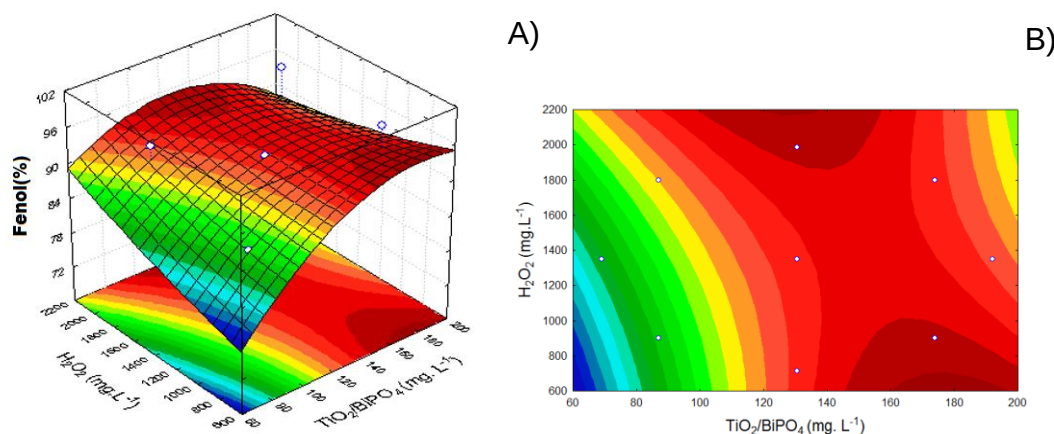
Fazendo uma análise detalhada da interação dos dois fatores (catalisador e peróxido de hidrogênio) foi construído o gráfico de superfície (Figura 85A) seguido de sua curva de contorno (Figura 85B), respectivamente. Observa-se que quando são aplicadas concentrações de H_2O_2 mais altas (zona em vermelho e laranja), mantendo-se a concentração do catalisador em quantidades menores, se obtém uma maior conversão de COT. O oposto é observado na zona em verde e azulada, tanto para concentrações de H_2O_2 como para as do catalisador há uma menor conversão do COT.

Figura 85: A) Superfície de resposta do modelo quadrático; B) Curva de contorno para a variação da conversão do COT no processo $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.



As interações de $[\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4]$ entre 160 a 200 mg.L⁻¹ e de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ entre 1800 a 2200 mg.L⁻¹, conforme ilustrado na Figura 86A e 86B, revelam que ocorreram maiores degradações de fenol para as concentrações mais elevadas de catalisador enquanto que as maiores conversões de COT ocorreram para as concentrações mais baixas.

Figura 86: A) Superfície de resposta do modelo quadrático; B) Curva de contorno para a variação da degradação do fenol no processo $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.



McManamon *et al.* (2011) obtiveram, para o fenol, uma degradação de aproximadamente 62% utilizando nanopartículas de TiO_2 dopado com 1 % (teor molar do metal) de dióxido de zircônia (ZrO_2) num reator, aplicando lâmpada de potência 40 W. Outros autores como Chiou e Juang (2007) degradaram fenol utilizando TiO_2 dopado com praseodímio (Pr).

Pesquisadores como Todan *et al.* (2014); Zhang *et al.* (2013); Cao *et al.* (2013) e Lin *et al.* (2013) sintetizaram o TiO_2 com ZnO , TiO_2 com BiVO_4 ; BiOI com BiPO_4 e

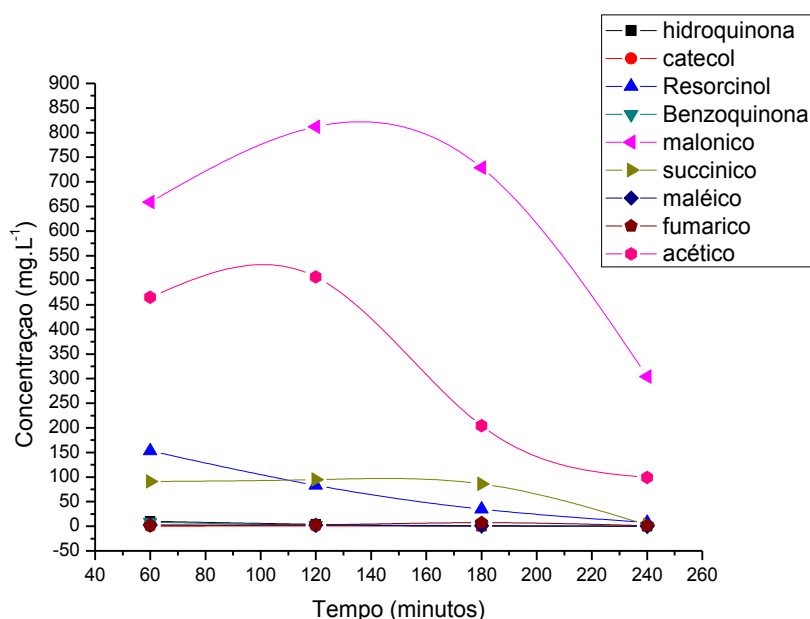
Ag_3PO_4 com BiPO_4 respectivamente, para fins fotocatalíticos. Isto sugere que tanto as amostras de TiO_2 como o BiPO_4 dopados com outros metais podem originar um nível mais elevado de degradação de compostos orgânicos sob aplicação de uma fonte de radiação (AKBAL e NUR ONAR, 2003; CARPIO *et al.*, 2005; LAOUFI *et al.*, 2008; ZHANG e GAO, 2009; SHEE *et al.*, 2010; SATYAPPAUL e MADRAS, 2013).

Neste experimento utilizando o $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4$ como catalisador foi observado uma melhora significativa quanto a remoção do COT quando comparado com o experimento aplicando só o TiO_2 .

4.3.5.1 Formação de intermediários pelo processo $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

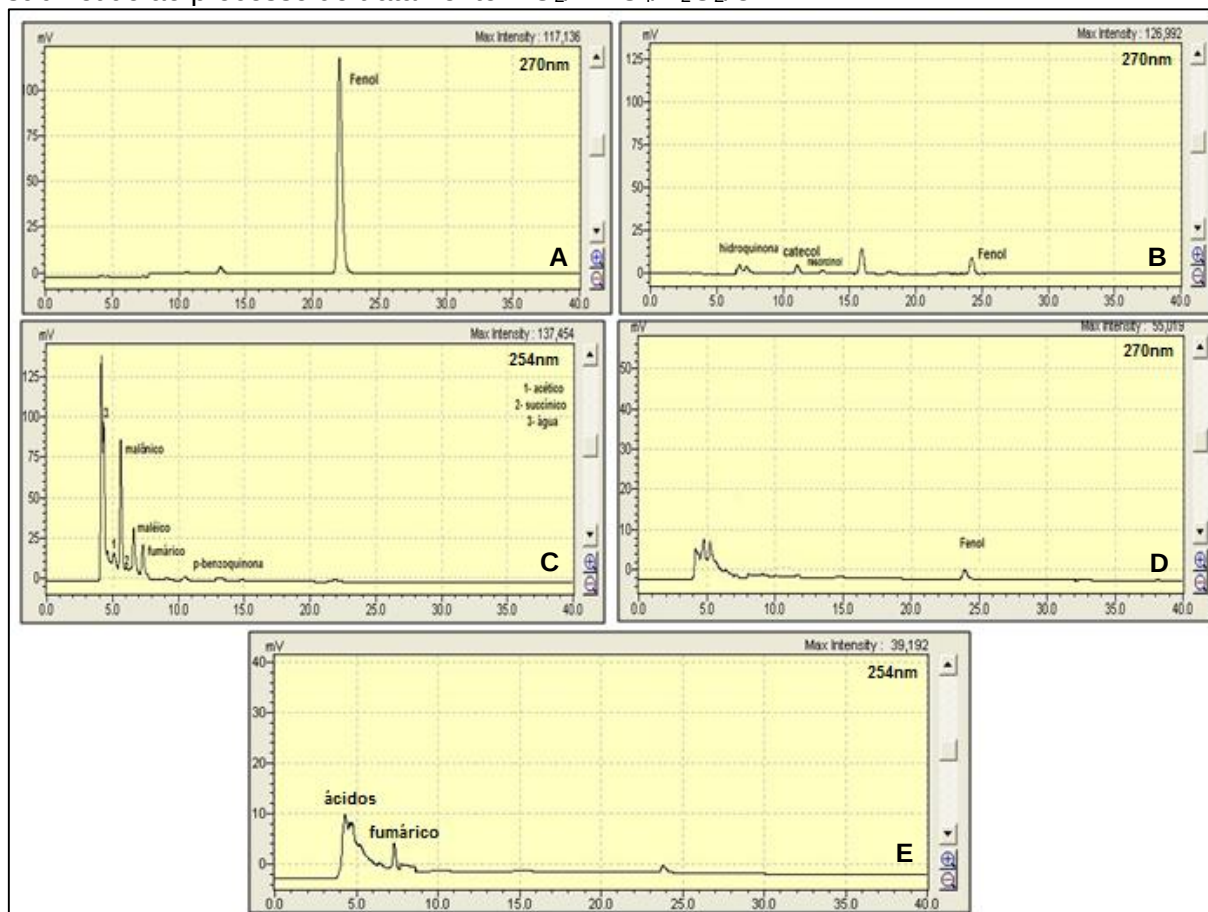
Os intermediários formados pelo processo de tratamento proposto encontram-se representados na Figura 87 sendo de destacar elevados teores do composto resorcinol, catecol e dos ácidos malônico e fumárico.

Figura 87: Intermediários do fenol observados aplicando tratamento $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.



Prabha e Lathasree (2014) observaram a formação dos compostos intermediários, como benzoquinona, catecol e hidroquinona como principais produtos formados pela degradação de fenol aplicando como fotocatalisador o ZnO-TiO_2 . Os cromatogramas dos intermediários detectados no processo $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ estão dispostos na Figura 88.

Figura 88: Cromatogramas dos compostos observados antes do tratamento (A), durante (2 horas) (B e C) para comprimento de onda de 270 e 254 nm, respectivamente e após tratamento (4 horas) (D e E) para comprimento de onda de 270 e 254 nm, respectivamente submetido ao processo de tratamento $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.



4.3.5.2 Modelo cinético aplicado ao processo $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Os valores obtidos para as constantes k_1 , k_2 e k_3 foram de $0,0289 \text{ min}^{-1}$, $0,004 \text{ min}^{-1}$ e $0,015 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Neste processo, a degradação do fenol e compostos refratários (A) em intermediários refratários (B) ocorre com uma velocidade de reação maior ($k_1=0,0289 \text{ min}^{-1}$) do que a da sua mineralização em produtos finais (C) ($k_3=0,015 \text{ min}^{-1}$), enquanto que a mineralização dos intermediários refratários (B) em CO_2 e H_2O (C) apresenta uma velocidade de reação mais reduzida ($k_2=0,004 \text{ min}^{-1}$) em comparação com às demais reações envolvidas.

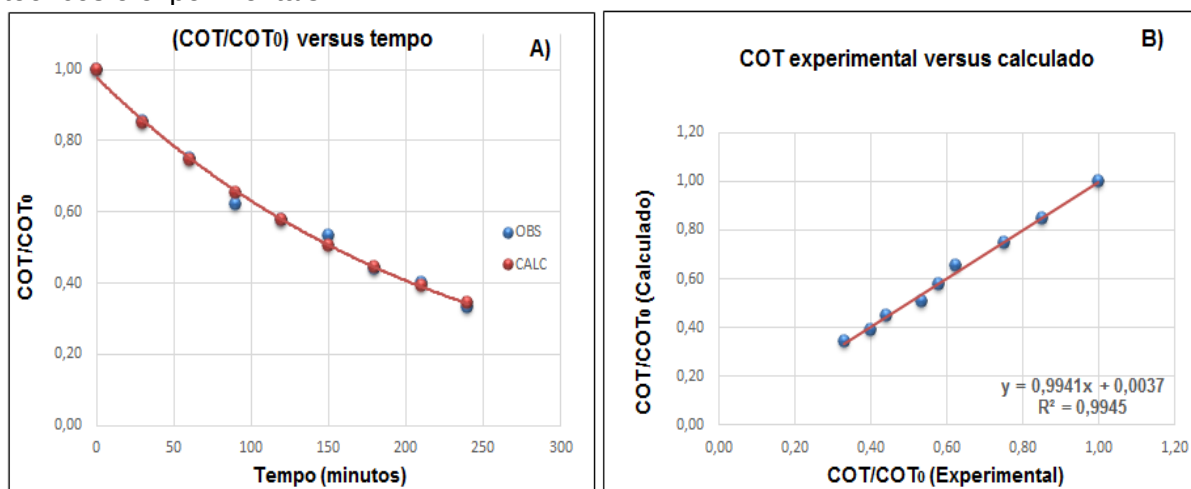
Os valores do COT/COT_0 observados e calculados estão representados na Tabela 52 considerando o modelo cinético proposto.

Tabela 52: Valores do COT/COT_0 observados e calculados ($TiO_2/BiPO_4/H_2O_2/UV$).

t (min)	COT ($mgC \cdot L^{-1}$)	COT/COT_0 (Observado)	COT/COT_0 (Calculado)	e^2	e
0	149,60	1,00	1,00	0	0,00
30	127,67	0,85	0,85	0,0000294	0,01
60	112,34	0,75	0,75	0,0003269	0,01
90	93,12	0,62	0,65	0,0010528	-0,03
120	86,56	0,58	0,58	0,000009417	0,00
150	79,78	0,53	0,51	0,000756	0,03
180	65,87	0,44	0,44	0,00001755	0,00
210	59,60	0,40	0,39	0,00006031	0,01
240	49,37	0,33	0,34	0,0001763	0,01
Função OBJ =				0,21%	-0,01

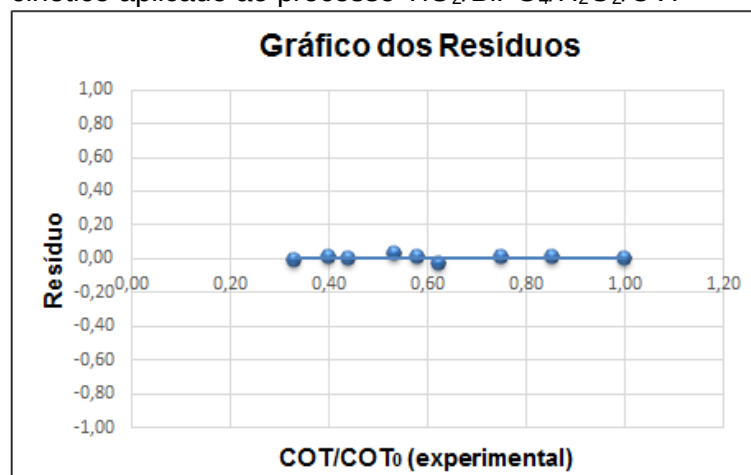
Observando a Figuras 89A e 89B foi observado que a relação dos valores do COT/COT_0 , observados e calculados através do modelo cinético com o tempo de reação, obteve-se um bom ajuste.

Figura 89: A) Ajuste do modelo cinético agrupado aos dados experimentais da conversão do COT pelo Processo $TiO_2/BiPO_4/H_2O_2/UV$ na sua condição de operação: $[TiO_2/BiPO_4] = 87 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, $[H_2O_2] = 1800 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, $pH = 6$, $T = 25^\circ C$, $t(\text{min}) = 4 \text{ horas}$; B) Comparação entre os valores teóricos e experimentais.



A Figura 90 corresponde ao gráfico de resíduos gerado, mostrando que o modelo cinético adotado representou de forma satisfatória, a conversão do COT ao longo do tempo.

Figura 90: Gráfico de distribuição de resíduos do modelo cinético aplicado ao processo $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.



4.4 COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE TRATAMENTO

O estudo de degradação utilizando fenol foi realizada com a aplicação de quatro processos oxidativos avançados: foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) e fotocatalises ($\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e ($\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) torna-se importante realizar uma análise comparativa sobre a eficiência dos mesmos.

As percentagens de degradação do fenol e mineralização do COT com os tratamentos avaliados estão apresentadas na Tabela 53

Tabela 53: Percentagens de degradação do fenol nos processos: fotólise, foto-Fenton, $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Processo	Degradação do fenol / Mineralização COT	
	(%)	Condição
Foto-Fenton	99,98/ 99,71	$[\text{Fe}^{2+}]=15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=1800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em 120 minutos
$\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	100 / 95,56	$[\text{BiPO}_4]=87 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=1800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em 240 minutos
$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	100 / 63,40	$[\text{TiO}_2]=130,50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]=1350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, em 240 minutos .
$\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	94,30 / 67,00	$[\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4]=87 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=1800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em 240 minutos.

Entre os diferentes processos oxidativos avançados avaliados para a degradação do fenol e mineralização do COT, o que apresentou melhor resultado foi

o processo foto-Fenton alcançando alta eficiência de degradação e mineralização de fenol de 99,98% e 99,71%, respectivamente em um período de tempo relativamente baixo (2 horas) em relação aos demais processos (4 horas).

4.5 ENSAIOS DE TOXICIDADE COM SEMENTES

Foram realizados ensaios de toxicidade com todos os efluentes tratados pelos processos abordados nas melhores condições de cada.

Com intuito de verificar os efeitos tóxicos dos compostos formados durante os processos fotocatalíticos usados neste trabalho, efetuaram-se bioensaios com sementes de diferentes espécies, *Balsamina (Impatiens balsamina)*, *Crista de galo (Celosia cristata)*, *Alface (Lactuca sativa L.)* e *trigo (Americano Hard)*. Inicialmente fizeram-se estudos colocando as sementes em água (controle negativo) ou em ácido bórico (controle positivo) e registrando a sua capacidade de germinação. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. Os resultados obtidos para os controles positivos e negativos estão expressos na forma crescimento médio das raízes (CR) na Tabela 54.

Tabela 54: Comprimento médio das raízes das sementes

Controle	<i>Impatiens balsamina</i>	<i>Celosia Cristata</i>	<i>Lactuca sativa L</i>	<i>American Hard</i>
	*CR	*CR	*CR	*CR
Água (Negativo)	8,7cm	9,5cm	2,8cm	6,0cm
Ácido bórico (positivo)	0,0cm	0,0cm	0,0cm	0,0cm

*CR: Crescimento médio das raízes

Como se pode observar através dos dados indicados na Tabela 54, o controle positivo mostrou que havia inibição de crescimento das raízes ao contrário do que acontecia com controle negativo onde a germinação das sementes deu origem a crescimentos variados, conforme a espécie em estudo.

Os ensaios de toxicidade, realizados com amostras, foram elaborados colocando-se as sementes em contato com o efluente submetido ao processo de tratamento $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e exprimindo a média de crescimento da raiz total de cada semente através do índice de crescimento da raiz (ICR) e do índice de germinação (IG) (Tabela 55).

A Figura 91 ilustra o aspeto das sementes de balsamina, crista de galo, alface e trigo quando sujeitas ao efluente, antes e após tratamento com o processo $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Tabela 55: Comprimento médio das raízes, Índice de Crescimento Relativo (ICR) e Índice de Germinação (IG) das sementes em função da concentração de efluente variando de 1 a 100(%) e antes de ser submetido ao processo de tratamento $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Efluente $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (%)	Balsamina			Crista de galo			Alface			Trigo		
	*CR±DP	ICR	IG(%)	*CR±DP	ICR	IG(%)	*CR±DP	ICR	IG(%)	*CR±DP	ICR	IG(%)
Água	8,77±0,91	1,00	100,00	9,50±0,74	1,00	100,00	2,80±0,25	1,00	100,00	6,00±0,50	1,00	100,00
1	7,80±0,30	0,93	93,00	8,20±0,10	0,86	77,00	2,60±0,21	0,93	93,00	4,40±0,56	0,73	73,00
5	8,50±0,85	0,98	98,00	8,90±0,71	0,94	75,00	2,40±0,15	0,86	86,00	4,00±0,21	0,67	67,00
10	7,00±2,17	0,87	87,00	7,90±1,60	0,83	66,00	2,00±0,21	0,71	71,00	4,40±0,47	0,63	63,00
50	7,20±0,29	0,83	83,00	7,50±0,60	0,79	63,00	1,80±0,10	0,64	64,00	3,90±0,25	0,65	65,00
70	5,60±1,00	0,84	84,00	5,90±1,77	0,62	56,00	1,50±0,40	0,53	53,00	5,00±0,38	0,63	63,00
100	4,80±0,87	0,75	75,00	7,10±0,26	0,75	75,00	1,30±0,20	0,46	46,00	5,90±0,38	0,58	58,00
Sem tratamento	4,00±0,74	0,46	41,00	3,70±0,45	0,39	35,00	0,70±0,10	0,25	25,00	1,00±0,15	0,17	17,00

Todos os valores são médias de triplicadas (n = 3) ± desvio padrão(DP)

*CR: Comprimento da raiz total em centímetro.

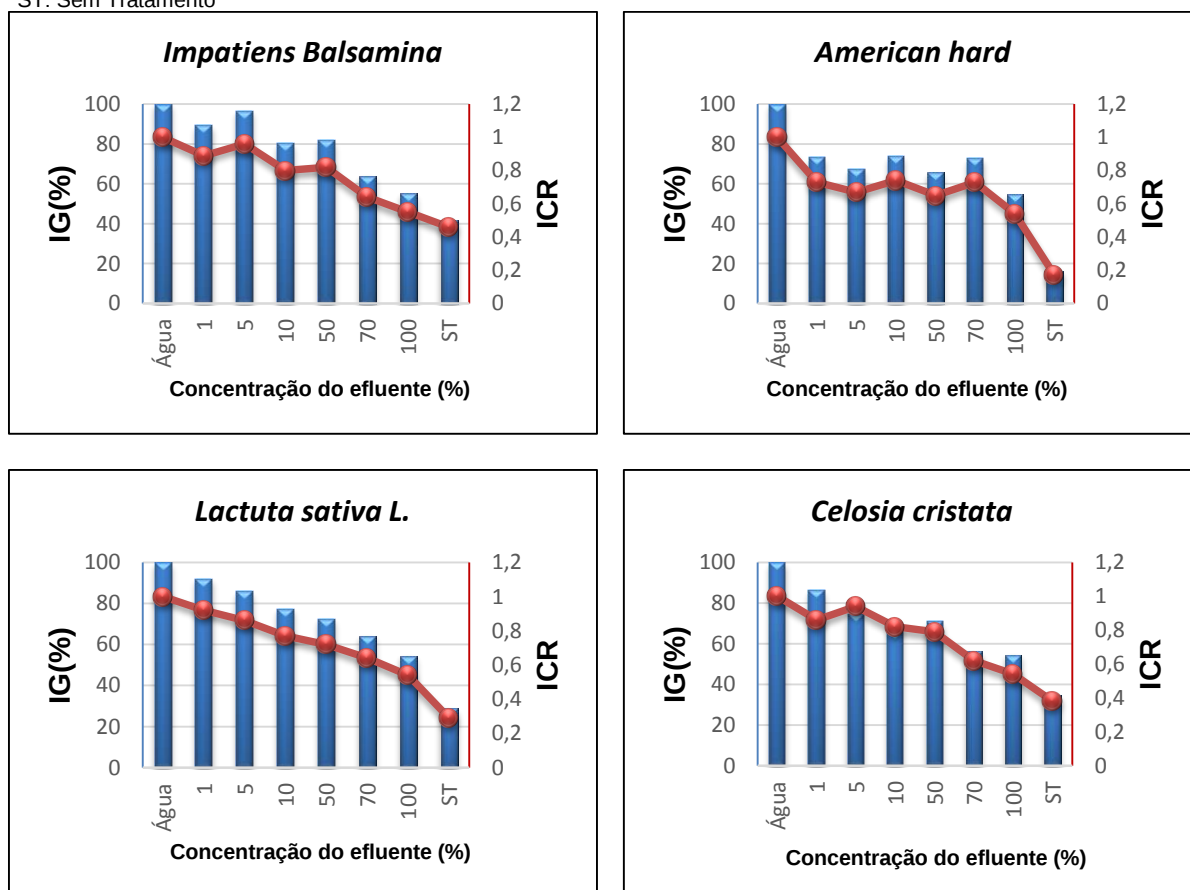
Figura 91: Sementes de balsamina, crista de galo, alface e trigo, respectivamente, submetidos ao efluente antes e após tratamento $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.



Na Figura 92 representam-se graficamente os resultados de IG (%) e de ICR em função do efluente sem estar tratado e sujeito a diferentes graus de diluição (1 a 100%). No estudo em causa, embora as espécies se mostrassem capazes de sobreviver em meio potencialmente tóxico, o seu desenvolvimento parcial foi atribuído a efeitos letais (inibição da germinação) e subletais (inibição do desenvolvimento das raízes) provocados pelo poluente tóxico (PALÁCIO *et al.*, 2012). A partir dos dados poder-se-à concluir que, para todas as sementes, a toxicidade era significativa. A inibição nas germinações registadas foram de cerca de 60% para as sementes de Balsamina, 70% para as de Crista de Galo, 80% para as de trigo e 70% para as de alface o que determina uma elevada toxicidade para o efluente bruto.

Figura 92: Índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG) das sementes em função da concentração de efluente (%) e antes serem submetidos ao tratamento $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

*ST: Sem Tratamento



Observou-se paralelamente que o percentual de germinação foi maior na maioria das amostras mais diluídas, uma vez que a quantidade de substâncias tóxicas diminui com o aumento da diluição.

Verificou-se que, para o mesmo nível de diluição as inibições de crescimento das sementes foram cerca de 15%, 40%, 60% e 30% para balsamina, crista de galo, trigo e alface, respectivamente, em relação ao efluente sem tratamento. Portanto, podemos concluir que o tratamento foi eficaz não só na redução de parâmetros químicos, mas também na toxicidade aguda, frente às sementes. Podemos igualmente concluir que, apesar do tratamento proposto conduzir à formação de compostos intermediários, estes, ainda assim são menos tóxicos do que o composto original.

Resultados semelhantes foram obtidos por Pelegrini *et al.* (2009) que obtiveram reduções em torno de 80% na toxicidade produzida por efluentes contendo chorume tratado por um processo POAs do tipo homogêneo (UV/H₂O₂) e do tipo heterogêneo (TiO₂/H₂O₂). Embora ocorresse um aumento de toxicidade durante o processo de tratamento, o resíduo completamente tratado possuía uma toxicidade inferior à do efluente sem tratamento.

Os resultados dos estudos de germinação anteriormente apresentados foram recolhidos após a exposição das sementes ao efluente durante 120 horas. Os mesmos estudos de toxicidade foram efetuados para efluentes tratados através do processo foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV).

Apresentam-se na Tabela 56 e na Figura 93 os resultados obtidos.

Tabela 56: Comprimento médio das raízes, Índice de Crescimento Relativo (ICR) e Índice de Germinação (IG) das sementes em função da concentração de efluente variando de 1 a 100(%) e antes de ser submetido ao processo de tratamento $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Efluente	Balsamina			Crista de galo			Alface			Trigo		
$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (%)	*CR±DP	ICR	IG(%)	*CR±DP	ICR	IG(%)	*CR±DP	ICR	IG(%)	*CR±DP	ICR	IG(%)
Água	9,70±0,91	1,00	100,00	9,60±0,30	1,00	100,00	4,30±0,62	1,00	100,00	7,40±0,46	1,00	100,00
1	8,80±0,40	0,90	90,07	9,10±0,11	0,95	94,84	4,00±0,26	0,93	93,02	6,90±0,32	0,93	92,79
5	7,70±0,63	0,79	79,15	8,50±0,45	0,88	70,89	3,40±0,41	0,79	79,84	5,70±0,60	0,77	77,02
10	7,90±0,21	0,81	81,20	8,10±0,85	0,84	67,29	2,70±0,21	0,63	63,56	5,60±0,35	0,76	76,13
50	6,50±0,55	0,67	66,87	8,00±0,61	0,83	75,08	2,30±0,30	0,53	53,49	4,60±0,21	0,62	61,71
70	5,70±0,51	0,59	58,68	6,30±1,00	0,66	59,19	2,00±0,50	0,47	47,29	4,40±0,26	0,59	59,46
100	5,30±0,26	0,54	54,25	5,30±0,76	0,55	44,30	2,10±0,10	0,48	48,83	4,30±0,20	0,58	58,10
Sem tratamento	3,80±0,61	0,38	38,55	3,40±0,43	0,35	31,74	1,00±0,36	0,23	23,25	1,80±0,64	0,25	24,77

*CR: Comprimento das raízes em centímetros

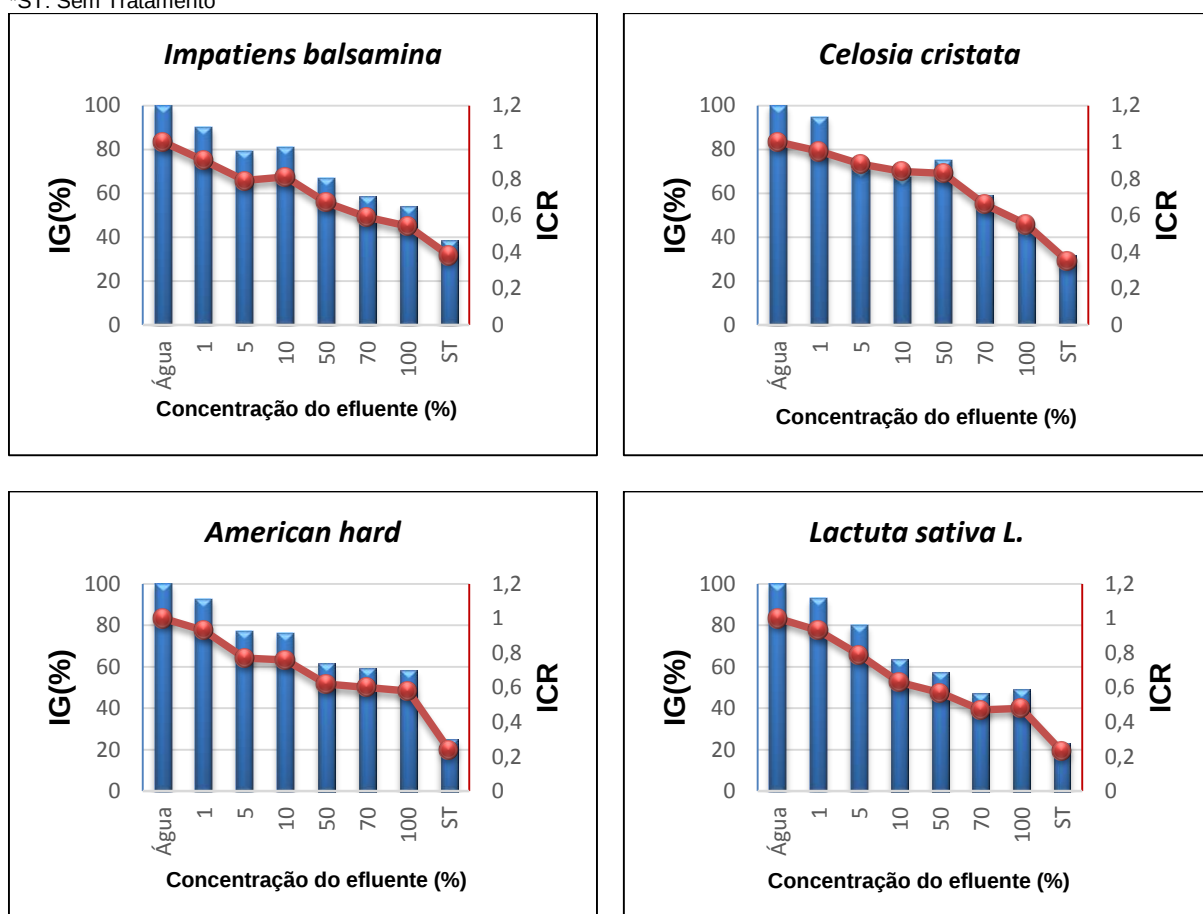
Figura 93: Sementes de balsamina, crista de galo, alface e trigo, respectivamente, submetidos ao efluente antes e após tratamento($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).



Verificou-se neste caso uma significativa redução de toxicidade para todos os tipos de sementes. Foi constatado um aumento do IG(%) de 16, 13, 26 e 33% para as sementes de balsamina, crista de galo, alface e trigo respectivamente. Foi observado também inibição das germinações, reduzindo cerca de 60% na balsamina, 70% crista de galo, 80% trigo e 70% alface, respectivamente em relação ao controle negativo (Figura 94).

Figura 93: Índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG) das sementes em função da concentração de efluente (%) e antes serem submetidos ao tratamento $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

*ST: Sem Tratamento



Ainda observa-se que o percentual de germinação foi maior na maioria das amostras mais diluídas corroborando com o mesmo resultado do tratamento supracitado. O efluente bruto após submetido ao tratamento $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ nas condições otimizadas, houve diminuição nesta toxicidade, tiveram um crescimento nas germinações cerca de 16%, 13%, 26% e 35% para balsamina, crista de galo, trigo e alface, respectivamente, em relação ao efluente sem tratamento. Portanto, que o tratamento demonstrou uma influência positiva sobre o crescimento das raízes.

Neste tratamento pode-se comprovar a redução da toxicidade do efluente tratado por processo fotoquímico com o sistema foto-Fenton.

Brito-Pellegrine et al (2008) avaliaram a redução da toxicidade do chorume tratado por processo fotocatalítico homogêneo utilizando $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ proveniente do aterro sanitário de uma cidade empregando ensaios toxicológicos com sementes de hortaliças (*Abelmoschus esculentus* L. e *Lactuca sativa* L.) e sementes de flores (*Impatiens balsamina* e *Celósia cristata*). Os resultados dos ensaios demonstraram a possibilidade de utilização de maior concentração de chorume tratado na germinação das sementes em estudo, como: 91% de chorume na germinação das sementes de *Abelmoschus esculentus* L e 50% para germinação das sementes de flores *Impatiens balsamina*. Os ensaios empregando sementes demonstraram ser uma excelente ferramenta de testes de toxicidade crônica, sendo de fácil manejo, baixo custo, rápida execução e alta sensibilidade.

Cada vez mais, bioensaios estão sendo aplicados utilizando sementes de plantas, comprovando ser adequado para caracterizar a toxicidade de águas residuais provenientes de estação de tratamento de efluentes. Testes de toxicidade aguda pode não ser o mais adequado para avaliar o perigo ecotoxicológica de micropoluentes, por exemplo, por causa das baixas concentrações, embora um efeito crônico pode ser esperado. Daí a importância o desenvolvimento de estudos tratando dos efeitos crônicos (RIZZO et al., 2011).

Para o efluente submetido ao processo de tratamento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ os resultados contidos na Tabela 57 e na Figura 95.

Tabela 57: Comprimento médio das raízes, Índice de Crescimento Relativo (ICR) e Índice de Germinação (IG) das sementes em função da concentração de efluente variando de 1 a 100(%) e antes de ser submetido ao processo de tratamento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Efluente $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (%)	Balsamina			Crista de galo			Alface			Trigo		
	*CR±DP	ICR	IG(%)	*CR±DP	ICR	IG(%)	*CR±DP	ICR	IG(%)	*CR±DP	ICR	IG(%)
Água	9,03±0,15	1,00	100,00	10,07±0,21	1,00	100,00	7,73±0,25	1,00	100,00	14,83±0,29	1,00	100,00
1	8,07±0,11	0,89	89,33	8,03± 0,06	0,80	79,77	7,17±0,29	0,94	94,11	11,23±0,68	0,76	75,75
5	7,93±0,11	0,88	87,85	8,27± 0,64	0,82	65,67	7,00± 0,00	0,94	94,11	12,00±1,00	0,81	80,92
10	6,47±0,45	0,72	57,29	7,33±0,58	0,73	50,97	6,87±0,81	0,86	86,00	9,67±0,58	0,65	65,20
50	5,17±0,29	0,57	34,33	6,40±0,60	0,63	25,16	6,67±0,58	0,94	94,11	8,33±0,58	0,56	56,20
70	3,40±0,53	0,38	22,59	5,33± 0,58	0,53	15,89	6,50±0,50	0,92	91,76	7,67±0,58	0,51	51,70
100	3,33± 0,58	0,37	22,15	4,33± 1,53	0,43	34,42	5,67±0,58	0,95	98,78	7,33± 0,58	0,49	49,45
sem tratamento	2,63±0,47	0,29	5,83	3,63±0,93	0,36	18,04	5,33±0,30	0,00	0,00	6,33± 1,53	0,43	42,70

*CR: Média do comprimento da raiz total em centímetros

Figura 95: Sementes de balsamina, crista de galo, alface e trigo, respectivamente, submetidos ao efluente antes e após tratamento ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).

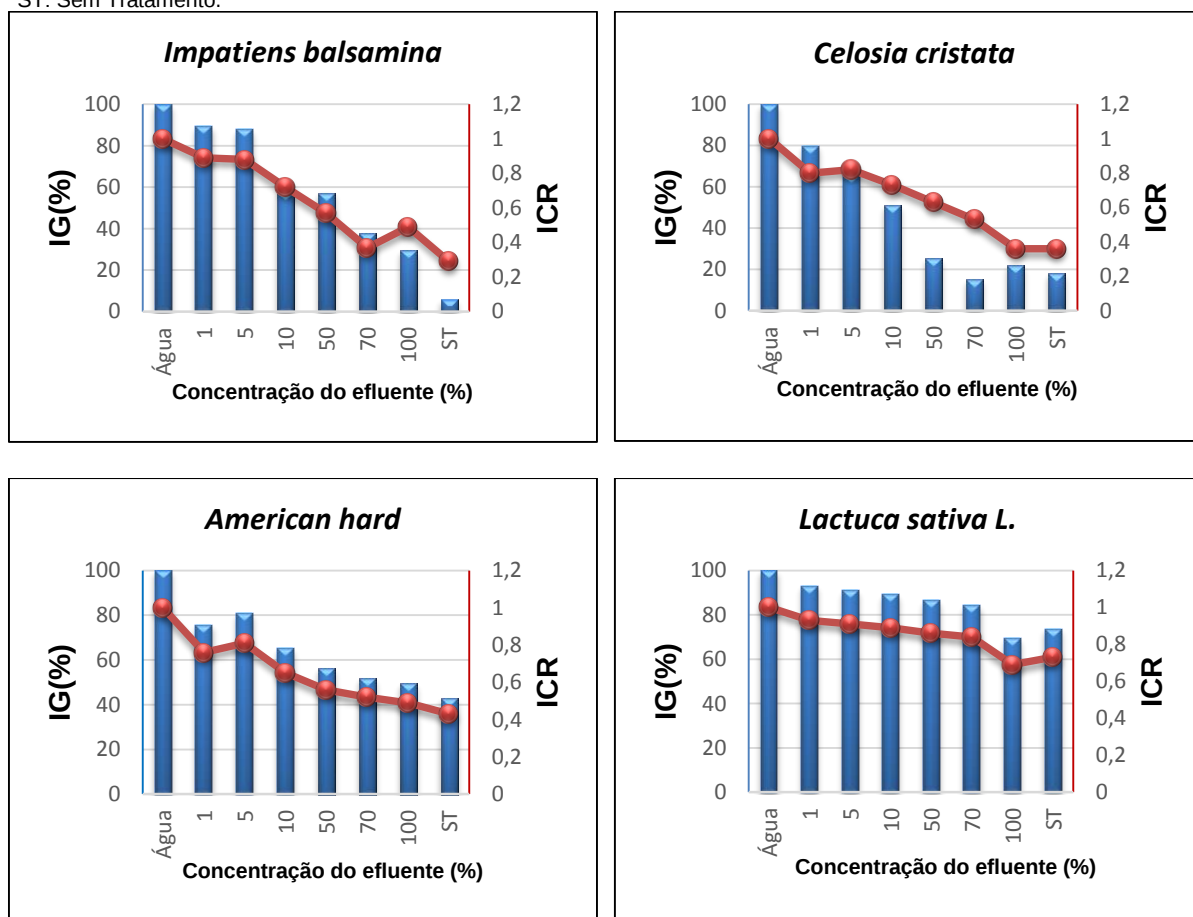


Na Figura 96, foi observado um aumento do IG(%) de 23,63, 4,11 e 6,75% para as sementes de balsamina, crista de galo e trigo respectivamente. O mesmo não ocorreu com a semente de alface no qual foi observado que houve um decréscimo de 4,33% nas germinações quando comparado o efluente antes e pós tratamento, indicando assim a toxicidade do efluente após tratado, devido provavelmente a compostos intermediários formados.

Quando se analisa o índice de crescimento das raízes, houve inibição ou igualdade em quase todas as sementes quando comparado os efluentes antes e pós tratamento, evidenciando a alta toxicidade de ambos efluentes.

Figura 94: Índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG) das sementes em função da concentração de efluente (%) e antes serem submetidos ao tratamento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

*ST: Sem Tratamento.



O mesmo foi comprovado em Rizzo *et al.* (2009), observando uma redução drástica na germinação das sementes de agrião da índia (*Lepidium sativum*) devido a

formação de intermediários tóxicos de oxidação empregando tratamento com TiO_2 com soluções contendo produtos farmacêuticos.

Clément et al (2013) realizaram testes de fitotoxicidade utilizando sementes de linho (*Linum usitatissimum L.*), espécies florais e observaram inibição da germinação e produção de biomassa de raízes em relação aos controles negativos em contato com o TiO_2 . Após 72 horas de exposição, foi observada a redução da produção de biomassa nas sementes. Por isso a importância de se estudar a toxicidade não só dos efluentes antes e pós tratamento, mas também explorar estudos da toxicidade dos catalisadores aplicados nos tratamentos de efluentes.

Para o processo de tratamento $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ os resultados contidos na Tabela 58 e na Figura 97. Observou-se que o efluente após tratamento, adquiriu um decréscimo significativo na toxicidade das sementes em paralelo com o efluente não submetido ao tratamento. Houve aumento em relação as germinações das sementes em 12,13; 18,34; 17 e 39,22% para balsamina, crista de galo, alface e trigo respectivamente. A mesma percentagem foi observada no crescimento das raízes. Este processo de tratamento aplicando o catalisador dopado em relação ao processo utilizando só o TiO_2 , mostrou-se menos nocivo as sementes estudadas.

Tabela 58: Comprimento médio das raízes, Índice de Crescimento Relativo (ICR) e Índice de Germinação (IG) das sementes em função da concentração de efluente variando de 1 a 100(%) e antes de ser submetido ao processo de tratamento $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Efluente	Balsamina			Crista de galo			Alface			Trigo		
$\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4$ (%)	*CR $\pm$ DP	ICR	IG(%)	*CR $\pm$ DP	ICR	IG(%)	*CR $\pm$ DP	ICR	IG(%)	*CR $\pm$ DP	ICR	IG(%)
Água	8,80 $\pm$ 0,20	1,00	100,00	21,00 $\pm$ 1,00	1,00	100,00	9,50 $\pm$ 0,50	1,00	100,00	8,50 $\pm$ 0,50	1,00	100,00
1	7,67 $\pm$ 0,58	0,87	87,12	19,00 $\pm$ 1,00	0,90	81,00	7,00 $\pm$ 1,00	0,74	73,68	7,83 $\pm$ 0,29	0,92	92,15
5	7,50 $\pm$ 0,50	0,85	85,23	13,00 $\pm$ 2,00	0,62	55,80	7,00 $\pm$ 1,00	0,74	73,68	8,00 $\pm$ 1,00	0,94	94,11
10	7,27 $\pm$ 0,64	0,82	82,57	18,70 $\pm$ 1,15	0,89	80,10	7,20 $\pm$ 0,76	0,76	75,44	6,67 $\pm$ 0,58	0,78	78,43
50	6,13 $\pm$ 0,71	0,69	69,69	17,00 $\pm$ 1,00	0,81	72,90	8,70 $\pm$ 0,65	0,67	67,37	3,50 $\pm$ 0,50	0,41	41,17
70	5,20 $\pm$ 0,72	0,59	59,10	13,00 $\pm$ 1,00	0,62	55,80	6,40 $\pm$ 1,89	0,61	61,40	3,83 $\pm$ 0,29	0,45	45,09
100	4,77 $\pm$ 0,32	0,54	54,17	14,67 $\pm$ 4,51	0,62	62,00	5,83 $\pm$ 0,29	0,65	64,91	4,50 $\pm$ 0,50	0,53	52,94
sem tratamento	3,70 $\pm$ 0,26	0,42	42,02	10,33 $\pm$ 1,53	0,49	44,10	4,50 $\pm$ 1,50	0,47	47,37	1,17 $\pm$ 0,76	0,14	13,72

*CR: Média dos comprimentos das raízes totais em centímetros $\pm$ desvio padrão(DP).

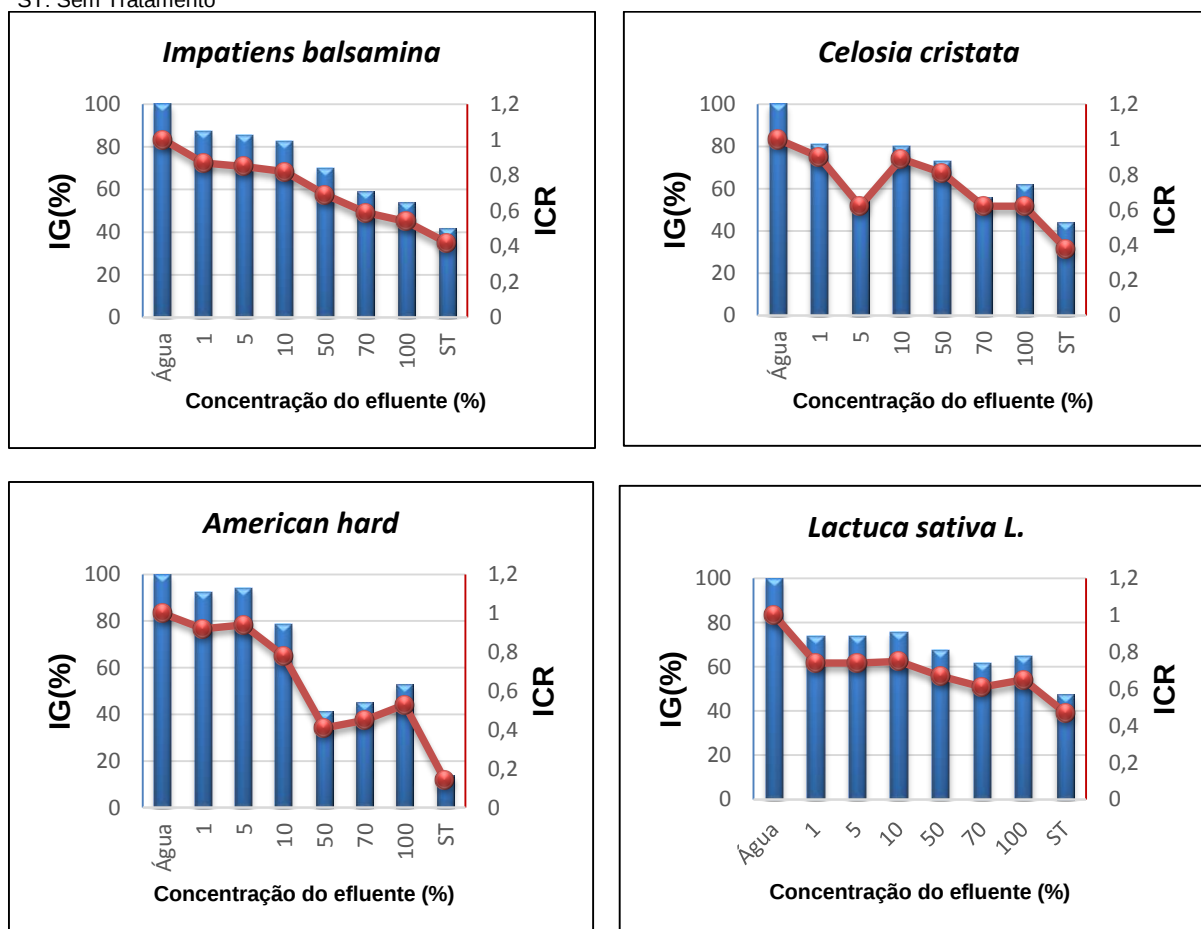
Figura 95: Sementes de balsamina, crista de galo, alface e trigo, respectivamente, submetidos ao efluente antes e após tratamento($\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).



Apesar da diminuição da toxicidade comparando efluentes antes e pós tratamento, foi observado também inibição das germinações, reduzindo cerca de 45,83% na *balsamina*, 38% *crista de galo*, 47,06% *trigo* e 35,09% *alface*, respectivamente em relação ao controle negativo (Figura 98).

Figura 98: Índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG) das sementes em função da concentração de efluente (%) e antes serem submetidos ao tratamento $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

*ST: Sem Tratamento



4.6 ENSAIOS DE TOXICIDADE COM MICRO-ORGANISMOS

A contagem das UFC/mL em cada placa foi realizada após 72 horas de incubação. A Tabela 59 apresenta os resultados obtidos na contagem das colônias para todos os tratamentos propostos e para a água como controle, todos realizados em triplicatas.

Tabela 59: Contagem de bactérias nos tratamentos estudados (UFC/mL)

Amostra/Efluente	Diluições (UFC/mL)				
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
BiPO ₄ /H ₂ O ₂ /UV	Incontáveis	Incontáveis	Incontáveis	$8,0 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^7$
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	Incontáveis	Incontáveis	Incontáveis	$6,0 \cdot 10^7$	$2,6 \cdot 10^7$
TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	Incontáveis	$1,0 \cdot 10^8$	$5,7 \cdot 10^7$	Ausência	Ausência
TiO ₂ /BiPO ₄ /H ₂ O ₂ /UV	Incontáveis	Incontáveis	Incontáveis	$3,0 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^7$
Água(Controle)	Incontáveis	Incontáveis	Incontáveis	$9,0 \cdot 10^7$	$2,7 \cdot 10^7$

Dentre as amostras de efluentes analisados, 3 dos tratamentos propostos apresentaram valores muito próximo ao valores do controle “água”. Nas placas da diluição 10^{-1} , 10^{-2} e 10^{-3} para os tratamentos BiPO₄/H₂O₂/UV, Fe²⁺/H₂O₂/UV e TiO₂/BiPO₄/H₂O₂/UV não foi possível realizar a contagem, por conter excesso de colônias corroborando com o comportamento do controle. Exceto para o tratamento TiO₂/H₂O₂/UV, onde na diluição 10^{-2} e 10^{-3} foram encontradas $1,0 \cdot 10^8$ e $5,7 \cdot 10^7$ UFC/mL, respectivamente.

Nas placas da diluição 10^{-4} e 10^{-5} foram encontradas para os tratamentos BiPO₄/H₂O₂/UV, Fe²⁺/H₂O₂/UV e TiO₂/BiPO₄/H₂O₂/UV, valores semelhante ao do controle como pode ser observado nas Figuras 99 a 102. Na Figura 99 demonstra ausência das colônias no tratamento TiO₂/H₂O₂/UV.

Observa-se que de todos os tratamentos efetuados apenas o processo TiO₂/H₂O₂/UV atuou de forma nociva ao microrganismo estudado inibindo totalmente o crescimento microbiano.

Figura 96: Análise microbiológica do efluente A) antes e B) pós tratamento com foto-Fenton. Análise microbiológica do efluente A) antes e B) pós tratamento com foto-Fenton.

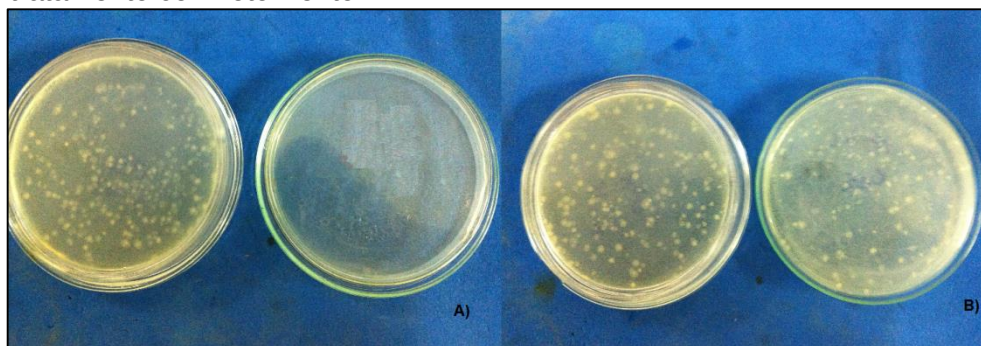


Figura 97: Análise microbiológica de todas as diluições pós tratamento do efluente com o processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

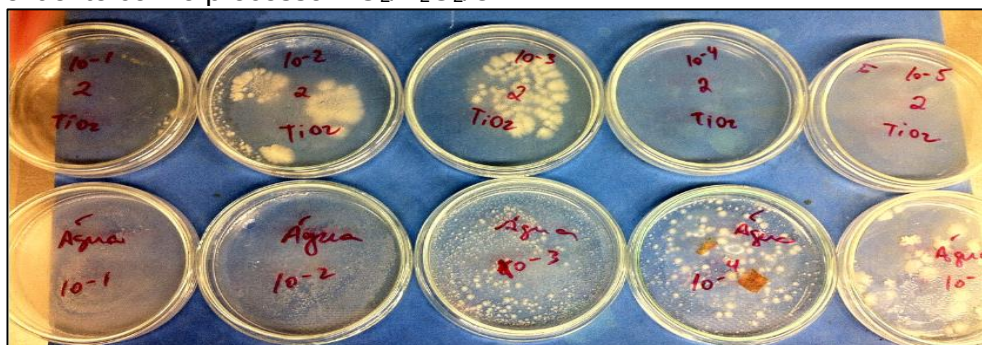


Figura 98: Análise microbiológica de todas as diluições pós tratamento do efluente com o processo $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

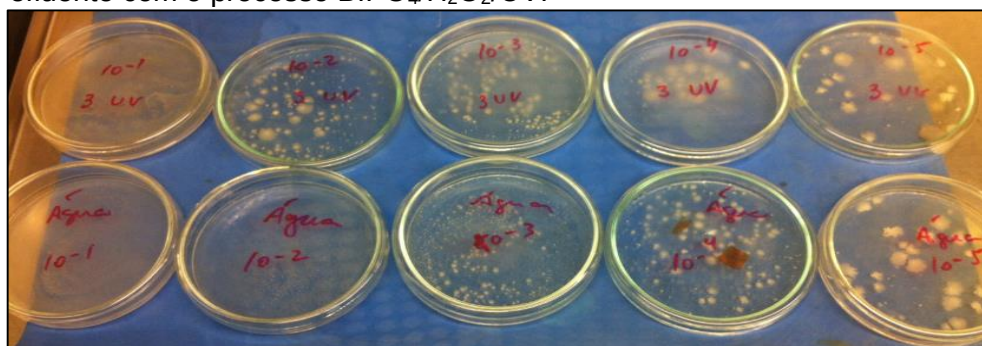
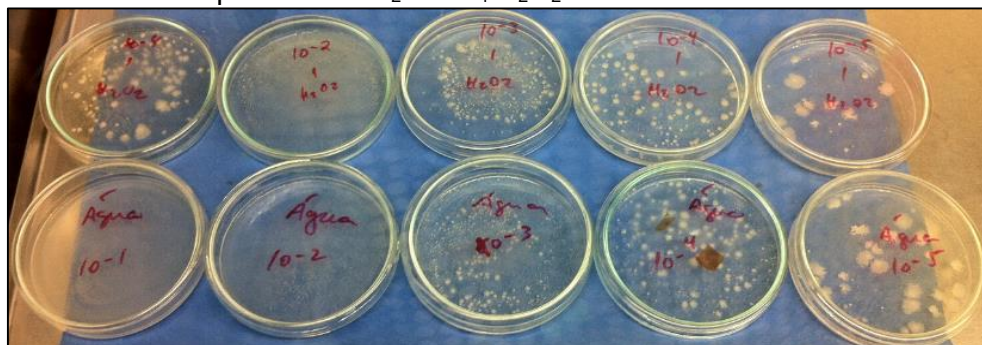


Figura 102: Análise microbiológica de todas as diluições pós tratamento do efluente com o processo $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.



As técnicas microbiológicas demonstraram importantes para o estudo ambiental, permitindo quantificar bactérias em água e efluentes. É importante ressaltar que os efluentes lançados pelas indústrias têm grande potencial poluidor e águas não tratadas adequadamente podem possuir patógenos. Nesse contexto, a água para um fim mais nobre como o abastecimento humano, requer a satisfação de diversos critérios de qualidade.

Em termos de avaliação da qualidade da água, os microorganismos assumem um papel de maior importância, devido à sua grande predominância em determinados ambientes, à sua atuação nos processos de depuração de despejos (VERMELHO *et al.*, 2006).

4.7 APLICAÇÃO DA TÉCNICA FOTO-FENTON EM EFLUENTES LÍQUIDOS EM UMA INDÚSTRIA DE DERIVADOS DE PETRÓLEO: ABRASIVOS REVESTIDOS

Foi realizado teste com efluente real para observar comportamento da técnica homogênea (foto-Fenton) no reator anular de bancada na degradação de fenol e conversão de COT. Para tanto foi utilizado efluente cedido de uma indústria de abrasivos revestidos localizado em Pernambuco.

4.7.1 Caracterização do efluente líquido bruto da indústria de abrasivos

Na Tabela 60 estão contidos os resultados das análises físico-químicas adjunto com os parâmetros da resolução adotada, CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011)

Tabela 60: Média dos resultados das análises dos parâmetros de qualidade referente à ETE da indústria de abrasivos.

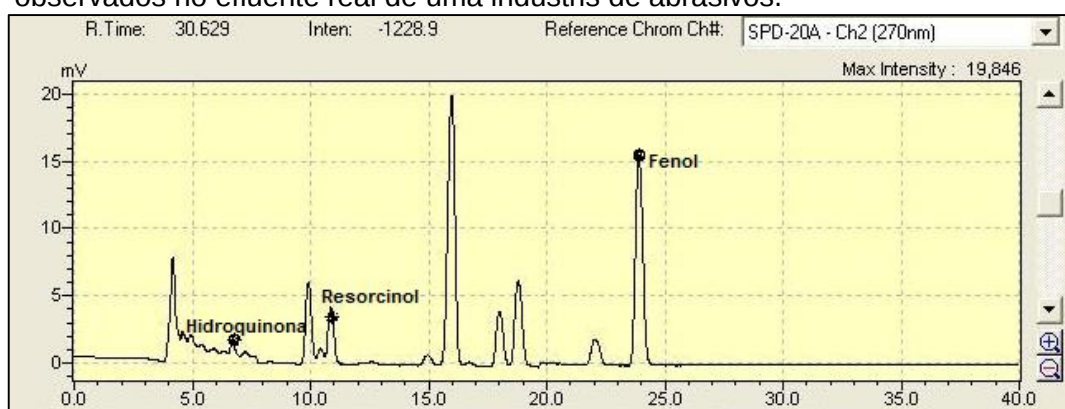
Análise	Entrada	CONAMA 430/2011
DQO (mg.L ⁻¹ de O ₂)	46664	-
DBO (mg.L ⁻¹ de O ₂)	5000	<5
OD (mg.L ⁻¹ de O ₂)	7,40	-
COT ((mg.L ⁻¹)	12000	-
ST (mg.L ⁻¹)	28132,50	<500
STV (mg.L ⁻¹)	24533,80	-
STF (mg.L ⁻¹)	3598,8	-
pH	9	5≤pH≤9
Ferro (mg.L ⁻¹ Fe)	14,45	≤ 15,0
Fenol (mg.L ⁻¹)	370,00	0,5 C ₆ H ₅ OH
Cloreto	29,80	-
O&G (mg.L ⁻¹)*	29,20	20; 50
SST(mg.L ⁻¹)	1055,00	-
SSTV(mg.L ⁻¹)	915,00	-
SSTF(mg.L ⁻¹)	140,00	-
SD (mL.L ⁻¹)	<0,1	1
Nitrito (mg.L ⁻¹)	4,80	-
N amoniacal (mg.L ⁻¹)	8,40	20
Sulfato (mg.L ⁻¹)	1,74	-
Condutividade (mg.L ⁻¹)	1587,00	-

4.7.2 Aplicação e avaliação da técnica foto-Fenton no efluente líquido bruto na indústria de abrasivos

Foi observado uma concentração de $312\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol e $12000\text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ do COT respectivamente no efluente.

A Figura 103 demonstra o cromatograma dos compostos fenólicos e desconhecidos observados no efluente bruto da indústria de abrasivos.

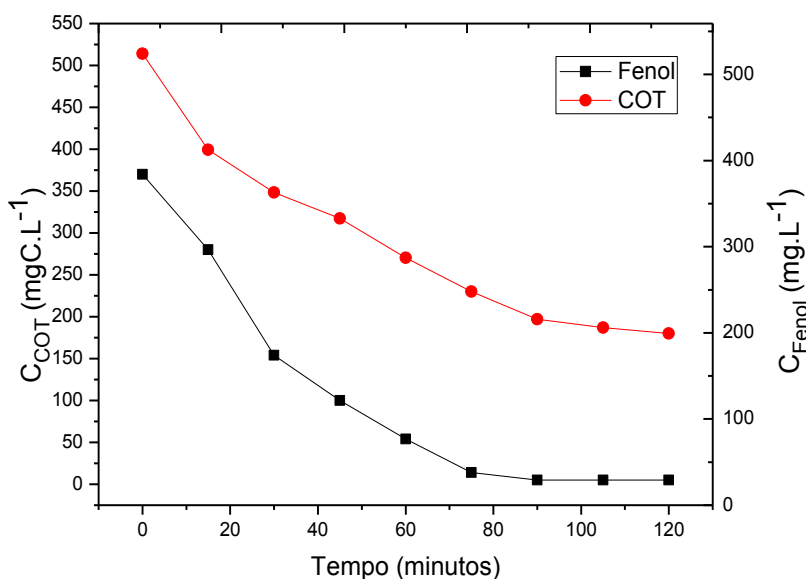
Figura 993: Cromatograma dos compostos fenólicos e desconhecidos observados no efluente real de uma indústria de abrasivos.



Para tratamento do efluente foram utilizadas as concentrações proporcionais otimizadas para conversão de COT observadas.

Na Figura 104 são observadas as curvas de concentração do COT em $\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ (C_{COT}) e fenol (C_{FENOL}) em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Em termos de percentagem de conversão do COT e degradação de fenol ocorreu em 65% e 100%, respectivamente em 120 minutos de operação.

Figura 100: C_{COT} ($\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$) e C_{Fenol} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) para efluente real utilizando processo foto-Fenton.



Comparando o resultado da conversão de COT do efluente real (65%) com o efluente elaborado em laboratório (99,72%) foi observado um declínio. Isso pode ser atribuído ao efluente ter uma alta turbidez (Figura 105) inibindo a passagem de luz e diminuindo a eficiência da geração dos radicais hidroxilas.

Figura 101: Efluente bruto da indústria de abrasivos A) decantador primário B) flotador



Fonte: Indústria de abrasivos

Foi evidenciado que o processo foto-Fenton obteve uma eficácia para tratar altas cargas orgânicas, o que implementa os processos biológicos que em geral são lentos

e perdem eficiência com o aumento da mesma. Degradações próximas de 65% podem ser atingidas (efluente real, COT=12000 mgC·L⁻¹). Este trabalho é um dos precursores na aplicação do processo foto-Fenton para o tratamento de efluente de abrasivos, incentivando novos estudos que possam agregar ainda mais sua eficiência e promover sua aplicação.

Estes resultados mostram que o processo foto-Fenton em reator anular com lâmpada HPLN de vapor de mercúrio com potência de 80W apresentou eficiência de 65% de mineralização do COT e degradação total do fenol apresentando perspectiva de utilização em tratamento de efluente real da indústria de abrasivos ou afins na ausência de radiação solar em período chuvoso ou noturno.

Capítulo 5

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

Os resultados e análises dos estudos realizados no presente trabalho levaram às conclusões apresentadas a seguir.

- A metodologia analítica para detecção e quantificação de fenol e seus derivados por CLAE-UV-Vis mostrou-se específica, sensível, precisa, linear e exata na faixa de concentração entre (2 a 50 e 50 a 200) mg.L⁻¹, sendo adequada para avaliação dos compostos fenólicos em matrizes ambientais. Os ensaios de validação apresentados estão de acordo com as recomendações internacionais e vigentes no país.
- O método validado no presente trabalho contribuem para aprimorar o controle das águas residuais contendo compostos fenólicos antes de serem descartados no meio ambiente.
- Foram realizados testes de degradação e mineralização do fenol em solução sintética, sob irradiação visível com a assistência do H₂O₂ empregando catalisadores homogêneos (Fe²⁺) e catalisadores heterogêneos: BiPO₄ sintetizado pelo processo hidrotermal, TiO₂ puros e em combinação, através da impregnação via úmida (8%TiO₂/BiPO₄). As Análises de caracterização realizadas (MEV-EDS, FTIR, DRX e BET) indicaram um efeito de sinergia e interação diferenciada entre os óxidos e a formação de uma nova fase no catalisador 80%TiO₂/BiPO₄.
- A adição do BiPO₄ ao TiO₂ (5,41 m²·g⁻¹) aumentou significativamente a área superficial do BiPO₄ (3,46 m²·g⁻¹), entretando não ampliando na mesma proporção a atividade para fotocatalise. Apesar também da área superficial do TiO₂ puro ser bem mais alta dos demais, a mesma não melhorou proporcionalmente na fotocatalise, consequentemente na degradação do composto estudado.

Neste trabalho foram testados a fotólise (UV) e quatro técnicas de processos oxidativos avançados (POA): foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$), $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$:

- Obteve-se através do processo por fotólise uma degradação de fenol e mineralização do COT de 28,30 e 6,83%, respectivamente após 120 minutos utilizando lâmpada de 80W. Foi observado ainda que utilizando lâmpadas de pressão de 80W, 125W e 250W são obtidos praticamente os mesmos resultados
- Aplicando o processo $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a degradação foi de 99,99 e 95,56% na degradação do fenol e mineralização do COT, respectivamente, a partir de lâmpada com 80W de potência num pH 4 e $[\text{BiPO}_4] = 87 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, em 240 minutos de processo.
- Através do processo por fotocatalise $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a degradação foi de 99,99 e 63,40% na degradação do fenol e mineralização do COT, respectivamente, nas seguintes condições: $[\text{TiO}_2] = 130,50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em 240 minutos de processo num pH 6.
- Utilizando o catalisador 8% $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4$ nas mesmas condições dos demais catalisadores heterogêneos $[\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4] = 87 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, em 240 minutos de processo, obteve-se uma degradação de 94,30 e 67,00% da degradação do fenol e mineralização do COT, respectivamente.
- A técnica foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) aplicada atestou ser eficiente para a degradação de fenol e conversão de COT num menor tempo de reação dos demais. Com a aplicação do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) foram aperfeiçoadas as condições de reação, obtendo-se os pontos ótimos nas proporções da concentração do catalisador ($\text{Fe}^{2+} = 14,15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 1663,40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e o tempo (126,18 minutos). Nessas condições foi obtida conversão do COT igual a 99,71% em 120 minutos de operação e 99,98% da degradação do fenol. Em teste realizado com efluente real oriundo de uma indústria de abrasivos em concentração de fenol igual a $370 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $12000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de COT, utilizando a proporção aprimorada para as concentrações das variáveis envolvidas e tempo foi obtido 65% de conversão de COT ocorrendo degradação quase que completa (99,80%) do fenol.

- As concentrações de peróxido de hidrogênio adicionadas aos sistemas foram consumidas durante o processo, restando pouca ou nenhuma concentração do mesmo.
- A aplicação do *Kinetic Model Lumped* (modelo cinético agrupado em dois grupos de compostos, refratários e não refratários), foi adotado e permitiu representar de modo satisfatório o perfil da fração residual dos compostos orgânicos presentes na fase líquida em função do tempo para os seguintes tratamentos: foto-Fenton ($R^2=0,9892$), $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ($R^2=0,9977$), $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ($R^2=0,9701$) e $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ($R^2=0,9945$)
- Os testes de toxicidade empregando as espécies florais: *Impatiens Balsamina* (Balsamina) e *Celosia Cristata* (Crista de galo); espécie hortaliça: *Lactuca Sativa L.* (alface) e *American Hard* (trigo) mostraram que os organismos testados para avaliação de compostos tóxicos presentes em amostras contaminadas, constituindo um recurso prático, de baixo custo, de rápida execução e de alta sensibilidade na indicação da presença de substâncias tóxicas. As amostras sem tratamento apresentaram toxicidade significativa em todas as sementes, apresentando inibição nas germinações, consequentemente impossibilitando a medição do índice do crescimento das raízes. A percentagem de germinação das sementes foi maior nas amostras mais diluídas, uma vez que a quantidade de substâncias tóxicas diminui com o aumento da diluição.
- Quanto as análises microbiológicas, observou-se que de todos os tratamentos efetuados apenas o processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ atuou de forma nociva ao microrganismo estudado inibindo totalmente o seu crescimento.
- Dentre as amostras tratadas pelos processos $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{TiO}_2/\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foram observados valores das UFC muito próximos aos valores do controle “água”, exceto para o tratamento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, diminuindo as UFC menos do que a metade em relação ao controle negativo (água), comprovando a toxicidade do mesmo. Em termos de avaliação das águas residuais tratadas, os microorganismos assumem um papel de maior importância, devido à sua grande predominância em determinados ambientes, à sua atuação nos processos de depuração de despejos

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- É relevante a continuidade desta pesquisa, visando o desenvolvimento de sistemas em escala industrial;
- Sugere-se que sejam efetuados testes comparativos com tratamentos aplicando reatores solares;
- Realizar análises dos custos para o tratamento do efluente da indústria de abrasivos utilizando o processo foto-Fenton, levando em consideração custos de operação, reagentes, depreciação de equipamentos, descarte de lodo e implantação da estação de tratamento de efluentes e comparar com os processos biológicos convencionais;
- Identificação e quantificação de outros compostos fenólicos (clorofenóis; polifenóis) via Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), bem como a níveis de contaminantes emergentes empregando Cromatografia Gasosa acoplada em Espectrometria de Massa (CGMS);
- Realizar análises de toxicidade utilizando outros microrganismos como *artemia salina* e *pomacea lineata*.

REFERÊNCIAS

- ABDELWAHAB, N. K. AMIN, E. S. Z. EL-ASHTOUKHY. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. **Journal Hazard Materials**, v.163, p. 711–716, 2009.
- ACHI, O. K.; IJEOMA.K. Industrial Effluents and Their Impact on Water Quality of Receiving Rivers in Nigeria. **Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation**, v.1, p.75-86, 2011.
- AGULLÓ-BARCELÓ, M.; POLO-LÓPEZ, M. I.; LUCENA, F.; JOFRE, J.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P. Solar advanced oxidation processes as disinfection tertiary treatments for real wastewater: Implications for water reclamation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136-137, p.341-350, 2013.
- ALAPI, T.; DOMBI, A. Comparative study of the UV and UV/VUV-induced photolysis of phenol in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.188, p.409–418, 2007.
- ALATON, I.A., INSEL, G., EREMEKTAR, G., BABUNA, F.G., ORHON, D. Effect of textile auxiliaries on the biodegradation of dyehouse effluent in activated sludge. **Chemosphere**, v. 62, p. 1549–1557, 2006.
- ALMEIDA, R. N. H. M.; E MOZETO, A. A.; ZARA, L. F.; ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; ROMÃO, L. P. C.; JUNIOR, E. S. Extração de matéria orgânica aquática por abaixamento de temperatura: uma metodologia alternativa para manter a identidade da amostra. **Química Nova**, v. 26, p. 208-212, 2003.
- ALMEIDA, A. P. **Etanolise do óleo de coco: estudo das variáveis de processo**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Alagoas, Engenharia Química, Maceió, 2010.
- ALTAS, L.; BÜYÜKGÜNGÖR, H. Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation. **Journal Hazard Materials**, v. 153, p.462-469, 2008.
- ALVA-ARGÁEZ, A.; KOKOSSIS, A.C.; SMITH, R. The design of water-using systems in petroleum refining using a water - pinch decomposition. **Chemical Engineering Journal**, v. 128, n.1, p.33-46, 2007.
- AMR, S. S. A.; AZIZ, H. A.; ADLAN, M. N.; BASHIR, M. J. K. Pretreatment of stabilized leachate using ozone/persulfate oxidation process. **Chemical Engineering Journal**, v.221, p. 492-499, 2013.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v.53, p. 51–59, 1999.

ANVISA, Disponível em <www.anvisa.gov.br/medicamentos/conceito>, Acesso em: 12 set. 2010.

ANTONOPOULOU, M.; EVGENIDOU, E.; LAMBROPOULOU, D.; KONSTANTINOOU, I. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. **Water Research**, v. 53, p.215-234, 2014.

ARANDA, E.; MARCO-URREA, E.; CAMINAL, G.; GARCÍA-ROMERA, I.; GUILLÉN, F. Advanced oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers (BTEX) by *Trametes versicolor*. **Journal of Hazardous Materials**, v.181, p. 181-186, 2010.

ARSLAN-ALATON, I.; TURELI, G.; OLMEZ-HANCI, T. Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 202, p.142–153, 2009.

ASGHARI, M.; RAKHSHANIKIA, M. A. Technology transfer in oil industry, significance and challenges. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, v.75, p.264 – 271, 2013.

ASKARI, A.; KARIMI, H.; RAHIMI, M. R.; GHANBARI, M. Simulation and modeling of catalytic reforming process. **Petroleum & Coal**, v.54, n.1, p. 76-84, 2012.

AUDENAERT, W. T. M.; VANDURENDONCK, D.; VAN HULLE, S. W. H.; HOPENS, I. Comparison of ozone and HO• induced conversion of effluente organic matter (EfOM) using ozonation and UV/H₂O₂ treatment. **Water Research**, v.47, p. 2387-2398, 2013.

AVISAR, D.; HOROVITZ, I.; LOZZI, L.; RUGGIERI, BAKER, M.; ABEL, M.; MAMANE, H. "Impact of water quality on removal of carbamazepine in natural waters by N-doped TiO₂ photo-catalytic thin film surfaces." **Journal of Hazardous Materials**, v. 244-245, p. 463-471, 2013.

AWOMESO, J. A.; TAIWO, A. M., GBADEBO, J. A. ADENOWO. Studies on the Pollution of Waterbody by Textile Industry Effluents in Lagos, Nigeria. **Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation**, v.5, p.353-359, 2010.

AYODELE, O. B.; LIM, J. K.; HAMEED, B. H. Degradation of phenol in photo-Fenton process by phosphoric acid modified kaolin supported ferric-oxalate catalyst: Optimization and kinetic modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 181–192, 2012.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v.183, p.1– 9, 2012.

BAGUMA, D.; HASHIM, J. H.; ALJUNID, S. M.; LOISKANDL, W. Safe-water shortages, gender perspectives and related challenges in developing countries: The case of Uganda. **Science of the total environmental**, v. 442, p.96-102, 2013.

BARRAULT, J.; BOUCHOULE, C.; TATIBOUET, J-M.; ABDELLAOUI, M.; MAJESTÉ, A.; LOULOUDI, I.; PAPAYANNAKOS, N.; GANGAS, N. H. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.130, p.749-754, 2000.

BARRETO-RODRIGUES, M., SILVA, F.T., PAIVA, T.C.B. Optimization of Brazilian TNT industry wastewater treatment using combined zero-valent iron and fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, v.168, p. 1065–1069, 2009.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Editora Unicamp, 1996.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, 4.ed. Porto Alegre: Bookman, p.285-298, 2010.

BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Photodegradation of lincomycin and diazepam in sewage treatment plant effluent by photo-Fenton process. **Catalysis Today**, v.151, p.94–99, 2010.

BAYARRI, B.; CARBONELL, E.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GARCIA, H. Higher intrinsic photocatalytic efficiency of 2,4,6-triphenylpyrylium-based photocatalysts compared to TiO₂ P-25 for the degradation of 2,4-dichlorophenol using solar simulated light. **Chemosphere**, v.72, p. 67–74, 2008.

BAYDUM, V. P. A. **Degradação de propranolol em efluente modelo através de processos oxidativos**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco, 2012.

BEKER, U.; GANBOLD, B.; DERTLI, H.; GÜLBAYIR, D. D. Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH. **Energy Conversion and Management**, v.51, p.235–240, 2010.

BELLARDITA, M.; AUGUGLIARO, V.; LODDO, V.; MEGNA, B.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L.; PUMA, M. A. Selective oxidation of phenol and benzoic acid in water via home-prepared TiO₂ photocatalysts: Distribution of hydroxylation products. **Applied Catalysis A: General**, v.441–442, p.79–89, 2012.

BELKACEMI, K.; LARACHI, C.; SAYARI, A. Lumped Kinetics for Solid-Catalyzed Wet Oxidation: A Versatile Model. **Journal of Catalysis**, v.193, p.224–237, 2000.

BEM LUIZ, D.; ANDERSEN, S. L. F.; BERGER, C.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Photocatalytic reduction of nitrate ions in water over metal modified TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 246, p. 36-44, 2012.

BHOSALE, R. R.; PUJARI, S. R.; MULEY, G. G.; PATIL, S. H.; PATIL, K. R.; SHAIKH, M. F.; GAMBHIRE, A. B. Solar photocatalytic degradation of methylene blue using doped TiO₂ nanoparticles. **Solar Energy**, v.103, p. 473–479, 2014.

BOCHI-SILVA, N, DOS SANTOS, E. M. R.; PELEGRINI-BRITO, N. N.; PELEGRINI, R. T.; PATERNIANI, J. E. S. Avaliação da toxicidade crônica do percolado de aterro sanitário e de substâncias químicas: fenol e cromo em sementes de: *Balsamina*, *Dianthus caryophyllus*, *Celósia cristata* e *Celósia argenta* visando o uso na agricultura de flores. **Conferência Internacional em Saneamento Sustentável: Segurança alimentar e hídrica para a América Latina. ECOSAN**, Fortaleza-Brasil, 2007.

BO HU, WANG, K.; WU, L.; YU, S.; ANTONIETTI, M.; TITIRICI, M. Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass. **Advanced Materials**, v.22, p.813–828, 2010.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v.275, p.121–135, 2014.

BOLTON, J. R.; K. G. BIRCHER, TUMAS, W.; TOLMAN, C. A. Figures-Of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Technologies for Both Electric- and Solar-Driven Systems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, p. 627 – 637, 2001.

BORRELY, S. I. **Avaliação de redução da toxicidade de efluentes tratados por irradiação com feixe de elétrons, por meio de testes da toxicidade aguda**. Tese de Doutorado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP, São Paulo, 2001.

BOTHWELL, J. M.; SCOTT, W.; KRABBEZ, W.; MOHAN, R. S. Applications of bismuth(III) compounds in organic synthesis. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p.4649–4707, 2011.

BRAILE, P. M. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**, 1 ed. São Paulo, CETESB, 1979.

BRANCO D., GOMES, G. e SZKLO, A. “Challenges and technological opportunities for the oil refining industry: A Brazilian refinery case”, **Energy Policy**, v. 38, p. 3098-3105, 2010.

BRANDÃO, Y.; TEODOSIO, J.; DIAS, F.; EUSTÁQUIO, W.; BENACHOUR, M. Treatment of phenolic effluents by a thermochemical oxidation process (DiCTT) and modelling by artificial neural networks. **Fuel**, v.110, p.185–195, 2013.

BRITO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n.1, p.114-122, 2008.

BRITO, N. N.; SILVA, V.; B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v.1, p. 36-47, 2012.

BRITO-PELEGRINI, N. N.; PATERNIANI, J. E. S.; BROTA, G. A.; SANTOS, E. M.; SILVA, N. B.; PELEGRINI, R. T. ensaios biológicos com sementes para avaliar a redução da toxicidade do chorume tratado por processo fotoquímico. **Minerva**, v.6, p.219-228, 2009.

CALADO, V; MONTGOMERY, D.C. **Planejamento fatorial empregando o Statistica**. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda, 260p., 2003.

CALZA, P.; CAMPRA, L.; PELIZZETTI, E.; MINERO, C. Role of H₂O₂ in the photo-transformation of phenol in artificial and natural seawater. **Science of the Total Environment**, v. 431, p. 84–91, 2012.

CAO, X. F.; ZHANG, L. ; CHEN, X. T.; XUE, Z. L. Persimmon-like, (BiO)₂CO₃ microstructures: hydrothermal preparation, photocatalytic properties and their conversion into Bi₂S₃. **Cryst Eng Comm**, v.13, p.1939–1945, 2011.

CAO, J.; XU, B.; LIN, H.; CHEN, S. Highly improved visible light photocatalytic activity of BiPO₄ through fabricating a novel p–n heterojunction BiOI/BiPO₄ nanocomposite. **Chemical Engineering Journal**. v.228, p. 482–488, 2013.

CARPIO, E., ZUNIGA, P., PONCE, S., SOLIS, J., RODRIGUEZ, J., ESTRADA, W. Photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ nanocrystals supported on activated carbon. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, v.228, p.293–298, 2005.

CASSIANO, N. M.; BARREIRO, J. C.; MARTINS, L. R. R.; OLIVEIRA, R. V.; CASS, Q. B. Validação em métodos cromatográficos para análises de pequenas moléculas em matrizes biológicas. **Química Nova**, v.32, p.1021-1030, 2009.

CHANG, X.; GONDAL, M. A.; AL-SAADI, A. A.; ALI, M. A.; SHEN, H.; ZHOU, Q.; ZHANG, J.; DU, M.; LIU, Y.; JI, G. Photodegradation of Rhodamine B over unexcited semiconductor compounds of BiOCl and BiOBr. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.377, p. 291–298, 2012.

CHAVAN, A.; MUKHERJI, S. Treatment of hydrocarbon-rich wastewater using oil degrading bacteria and phototrophic microorganisms in rotating biological contactor: Effect of N:P ratio. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p.63–72, 2008.

CHEN, C.; YEH, K.; LO, Y.; WANG, H.; CHANG, J. Engineering strategies for the enhanced photo-H₂ production using effluents of dark fermentation processes as substrate. **International Journal of hydrogen energy**, v.35, p.13356–13364, 2010.

CHENG, H. F.; HUANG, B. B.; QIN, X. Y.; ZHANG, X. Y.; DAI, Y. A controlled anion exchange strategy to synthesize Bi₂S₃ nanocrystals/BiOCl hybrid architectures with efficient visible light photoactivity. **Chemical Communications**, v.48, p.97–99, 2012.

CHIOU, C.; JUANG, R. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Pr-doped TiO₂ nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v.149, p.1–7, 2007.

CHIOU, C. H.; WU, C. Y.; JUANG, R. S. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process, **Chemical Engineering Journal**, v.139, p.322-329, 2008.

CHONG, Z.; WEI, Y.; ZHIFENG, Y. Environmental flows management strategies based on the spatial distribution of water quality, a case study of Baiyangdian Lake, a shallow freshwater lake in China. **Procedia Environmental Sciences**, v.2, p.896–905, 2010.

CHU, L.; WANG, J.; DONG, J.; LIU, H.; SUN, X. Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process. **Chemosphere**, v. 86, p. 409-414, 2012.

CLÉMENT, L.; HUREL, C.; MARMIER, N.V. Toxicity of TiO₂ nanoparticles to cladocerans, algae, rotifers and plants – Effects of size and crystalline structure. **Chemosphere**, v.90, p.1083–1090, 2013.

CLEMENTINO, M.R.A., NETO, P.J.R., ALENCAR, J.R.B. Carbono Orgânico Total: metodologia analítica e aplicações para indústria farmacêutica. **Revista Brasileira Farmacêutica**, v. 89, nº1, p. 74-80, 2008.

COELHO, A. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p.178-184, 2006.

COKGOR, E.U., OZDEMIR, S., KARAHAN, O., INSEL, G., ORHON, D. Critical appraisal of respirometric methods for metal inhibition on activated sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, p. 332–339, 2007.

COKGOR, E.U., INSEL, G., AYDIN, E., ORHON, D. Respirometric evaluation of a mixture of organic chemicals with different biodegradation kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v.161, p. 35–41, 2009.

COLARIETI, M. L.; TOSCANO, G.; GRECO, G. Soil-catalyzed polymerization of phenolics in polluted waters. **Water Research**, v.36, p. 3015-3022, 2002.

COLLINS, C. H. Os primórdios da cromatografia líquido-líquido. **Scientia Chromatographica**, v.1, n.3, 2009.

CONTREAS, E. M.; ALBERTARIO, M. E.; BERTOLA, N. C.; ZARITZKY, N. E. Modelling phenol biodegradation by sludges evaluated through respirometric techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v.150, p.366-375, 2008.

COSKUN, T., DEBIK, E., DEMIR, N. M. Treatment of olive mill wastewaters by nanofiltration and reverse osmosis membranes. **Desalination**, v.259, p. 65–70, 2010.

CRISTINO, W. **Tratamento de efluente têxtil contendo corante reativo violeta 5: Comparação entre os procesos oxidativos avançados**. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia. Análise de Processos Químicos. São Caetano do Sul, Brasil, 2006.

CUNHA, C. E. S. C. P. **Gestão de resíduos perigosos em refinarias de petróleo**. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2009.

CZAPLICKA, M. Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution. **Journal Hazardous Materials**, v. 134, p. 45–59, 2006.

DANTAS, R. F.; ROSSITER, O.; TEIXEIRA, A. K. R.; SIMÕES, A. S. M.; SILVA, V. L. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v.158, p.143–147, 2010.

DEMIRCI, S.; ERDOGAN, B.; OZCIMDER, R. Wastewater treatment at the petroleum refinery Kirikkale Turkey using some coagulant and Turkishh clays as coagulant aids. **Water Research**, v.32, p.3495-3499, 1997.

DENG, J.; LIU, C.; YU, L.; ZHOU, B. Chronic exposure to environmental levels of tribromophenol impairs zebrafish reproduction. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v.243, p.87–95, 2010.

DEVI, L. G.; NAGARAJ, B.; RAJASHEKHA, K. E. Synergistic effect of Ag deposition and nitrogen doping in TiO₂ for the degradation of phenol under solar irradiation in presence of electron acceptor. **Chemical Engineering Journal**, v.181–182, p.259-266, 2012.

DEZOTTI, M. **Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de Controle Ambiental em efluentes líquidos – Processos Oxidativos Avançados**. Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, 2003.

DIAS, F. F. S. **Aplicação de processos oxidativos avançados em diferentes reatores no tratamento de efluente contaminado com corante remazol preto b com otimização e análise de custos.** Tese de Doutorado. Programa de pós graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

DÍAZ, J. M. R. **Emprego de cinza do bagaço-de-cana como adsorvente na remoção dos íons Cd(II), Ni(II) e Zn(II).** Tese de doutorado, Programa de pós graduação em Química , Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

DIAZ-URIBE, C. E.; WILLIAM A. VALLEJO L., MIRANDA, J. Photo-Fenton oxidation of phenol with Fe(III)-tetra-4-carboxyphenylporphyrin/SiO₂ assisted with visiblelight. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 294, p. 75–80, 2014.

DIYA`UDDEEN, B. H.; DAUD, W. M. A.W.; AZIZ, A. R. A. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, p.95-105, 2012.

DOGGETT, T.; RASCOE, A., 2009. Global Energy Demand Seen up 44 Percent by 2030. <http://www.reuters.com/articles/GCAGreenBusiness/idUSN2719528620090527> (acessado em 17.09.10).

DOLD, P. L.; NUTT, S. G. Optimization and control of petroleum refinery wastewater treatment systems: with a focus on toxic contaminants. **Water Pollution Research Journal of Canada**, v. 23-24, 1989.

EBRAHIEM, E. E.; AL-MAGHRABI, N. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. **Arabian Journal of Chemistry**, v, p, 2013.

ELGHNIJI, K.; HENTATI, O.; MLAIK, N.; MAHFOUDH, A.; KSIBI, M. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under P-modified TiO₂/UV system: Kinetics, intermediates, phytotoxicity and acute toxicity. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, p.479–487, 2012.

EL-NAAS M.H.; AL-ZUHAIR, S.; ALHAIJA, M. A. Reduction of COD in refinery wastewater through adsorption on Date-Pit activated carbon. **Journal Hazard Materials**, p. 750–757, 2009.

EL-NAAS M.H.; AL-ZUHAIR, S.; ALHAIJA, M. A. Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v.162, p. 997-1005, 2010.

EMELINE, A. V.; ZHANG, X.; JIN, M.; MURAKAMI, T.; FUJISHIMA, A. Spectral dependences of the activity and selectivity of N-doped TiO₂ in photodegradation of

phenols. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 207, p. 13-19, 2009.

EPA. **Environmental Protection Agency**. Toxicological review of phenol. Disponível em: <<http://www.epa.gov/IRIS/toxreviews/0088-tr.pdf>>. Acesso em: 29 out. 2011.

ESCHER, B., LEUSCH, F., CHAPMAN, H., POULSEN, A. Bioanalytical Tools in WaterQuality Assessment. **IWA Publishing**, London, UK, 2011.

FAHIM, M. A.; ALSAHAF, T. A.; ELKILANI, A. Chapter 10 – **Alkylation**. Fundamentals of petroleum refining. p, 263-283, 2010.

FALLA, F. S.; LARINI, C.; LE ROUX, G. A. C.; QUINA, F. H.; MORO, L. F. L.; NASCIMENTO, C. A.O. Characterization of crude petroleum by NIR.**Journal of Petroleum Science and Engineering**, V. 51, n 1–2, p. 127–137, 2006.

FARRÉ, M., BARCELO, D. Toxicity testing of wastewater and sewage sludge bybiosensors, bioassays and chemical analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v.22, p. 299–310, 2003.

FATTA-KASSINOS, D., VASQUEZ, M.I., KUMMERER, K. Transformation products ofpharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysisand advanced oxidation processes – degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. **Chemosphere**, v. 85, p.693–709, 2011.

FERRAZ, D. L. L. **Remoção de fenóis por adsorção de efluente de refinaria de petróleo**. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Engenharia Química, UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas, 2011.

FERREIRA I. V. L.; DANIEL L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.9, n.4, p.335-342, 2004.

FRANCH, M. I.; AYLLÓN, J. A.; PERAL, J.; DOMÈNECH, X. Fe(III) photocatalyzed degradation of low chain carboxylic acids implications of the iron salt. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.50, p.89–99, 2004.

FRATILA-APACHITEI, L. E.; KENNEDY, M. D.; LINTON, J. D.; BLUME, I.; SCHIPPERSB, J. C. Influence of membrane morphology on the flux decline during dead-end ultrafiltration of refinery and petrochemical wastewater. **Journal of Membrane Science**, v.182, p.151–159, 2001.

GANOULIS, J. Risk Analysis of Water Pollution 2nd Edition. **Wiley-VCH**. Chapter 1, p.1-29, 2009.

GARCÍA-GARCÍA, P.; LÓPEZ-LÓPEZ, A.; MORENO-BAQUERO, J.M.; GARRIDO-FERNÁNDEZ, A. Treatment of wastewaters from the green table olive packaging industry using electro-coagulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, p.59–66, 2011.

GARCIA-RIPOLL, A., AMAT, A.M., ARQUES, A., VICENTE, R., MARTIN, M.M.B., PEREZ, J.A.S., OLLER, I., MALATO, S. Confirming *Pseudomonas putida* as a reliable bioassay for demonstrating biocompatibility enhancement by solar photo-oxidative processes of a biorecalcitrant effluent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 1223–1227, 2009.

GARY, J. H.; HANDWERK, G. E. **Petroleum refining technology and economics**, 4th edition, Marcel Dekker, INC. ISBN: 0-8247-0482-7, 2001.

GAYA, U.I.; ABDULLAH, A. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, p. 1–12, 2008.

GHOSE, M. K. Complete physico-chemical treatment for coke plant effluents. **Water Research**, v.36, p.1127, 2002.

GINGELL, R.; HAMMOND, L.E.; O'DONOGHUE, J.; STAAB, R.J.; DALY, I.W.; BERNARD, B.K.; RANPURIA, A.; WILKINSON, J.; WOLTERING, D.; JOHNS, P.A.; MONTGOMERY, S.B.; LENG, M. L. Phenol and Phenolics. In: Bingham, E.; Cohns, B.; Powell, C.H. (Eds.), Wiley, New York, NY. **Patty's Toxicology**, 5 ed., v. 4, p. 489–500, 2001.

GUPTA, V. K.; JAIN, R.; AGARWAL, S.; NAYAK, A.; SHRIVASTAVA, M. Photodegradation of hazardous dye quinoline yellow catalyzed by TiO₂. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.366, p.135-140, 2012.

GIRALDO, A.L., PENUELA, G.A., TORRES-PALMA, R.A., PINO, N.J., PALOMINAS, R.A., MANSILLA, H.D. Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO₂ in suspension. **Water Research**, v. 44, p.5158–5167, 2010.

GONZÁLEZ, A. G.; HERRADOR, M. A. A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles. **Trend in Analytical Chemistry**, v. 26, p.227-237, 2007.

GOI, A.; TRAPIDO, M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. **Chemosphere**, v. 46, p. 913–922, 2002.

GRABOWSKA, E.; RESZCZYNSKA, J.; ZALESKA, A. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review. **Water Research**, v.46, p. 5453-5471, 2012.

GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A. C.; AGUIAR, P. F.; ROBEIRO, N. M. Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel:diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 31, p. 421-426, 2008.

GUERRA, R. Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. **Chemosphere**, v. 44, n. 08, p. 1737-1747, 2001.

GUO, Z., MA, R., LI, G. Degradation of phenol by nanomaterials TiO₂ in wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v.119, p.55-59, 2006.

GÜVEN, G., PERENDECI, A., TANYOLAÇ, A. Electrochemical treatment of simulated beet sugar factory wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v.151, p.149–159, 2009.

HACKBART, L. M. **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo fenol- água-solvente: obtenção e modelagem termodinâmica**. Dissertação de mestrado, Pós-Graduação em Engenharia, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Engenharia de Processos Químicos e Térmicos. Curitiba, 2007.

HADJLTAIEF, H. B.; COSTA, P.; BEAUNIER, P.; GÁLVEZ, M. E.; ZINA, M. B. Fe-clay-plate as a heterogeneous catalyst in photo-Fenton oxidation of phenol as probe molecule for water treatment. **Applied Clay Science**, v.91–92, p.46–54, 2014.

HAMADA, N. **Ensaio de toxicidade empregados na avaliação de efeitos no sistema de tratamento de esgotos e efluentes**. Dissertação de Mestrado, São Paulo. SP: IPEN-SP, 2008

HASAN, D. B.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Oxidative mineralisation of petroleum refinery effluent using Fenton-like process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 298-307, 2012.

HE, Z.; QUE, W.; CHEN, J.; HE, Y.; WANG, G. Surface chemical analysis on the carbon-doped mesoporous TiO₂ photocatalysts after post-thermal treatment: XPS and FTIR characterization. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.74, p. 924–928, 2013.

HENLE, J.; SIMON, P.; FRENZEL, A.; SCHOLZ, S. KASKEL, S. Nanosized BiOX (X = Cl, Br, I) particles synthesized in reverse microemulsions, **Chemistry of Materials**. v.19, p.366–373, 2007.

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P. The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v.155, p. 637–646, 2009.

HISAINDEE, S.; MEETANI, M. A.; RAUF, M. A. Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation processes degradation of dye products and reaction mechanisms. **Trends in Analytical Chemistry**, v.49, p.31-44, 2013.

HOMLOK, R.; TAKÁCS, E.; WOJNÁROVITS, L. Degradation of organic molecules in advanced oxidation processes: Relation between chemical structure and degradability. **Chemosphere**, v. 91, p. 383-389, 2013.

HORWITZ, W.; ALBERT, R. The Horwitz ratio (HorRat): A useful index of method performance with respect to precision. **Journal of AOAC International**, v. 89, p.1095-109, 2006.

HOSSEINI, S. N.; BORGHEI, S. M.; VOSSOUGH, M.; TAGHAVINIA, N. Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.74, p. 53–62, 2007.

HUANG, H-H.; TSENG, D-H.; JUANG, L-C. Heterogeneous photocatalytic degradation of monochlorobenzene in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, p. 186-193, 2008.

HUANG, C.; HUANG, Y. Application of an active immobilized iron oxide with catalytic H₂O₂ for the mineralization of phenol in a batch photo-fluidized bed reactor. **Applied Catalysis A: General**, v.357, p.135–141, 2009.

HUANG, Y.; HUANG, Y.; TSAI, H.; CHEN, H. Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, p. 699-704, 2010.

HUANG, Y.; AI, Z. H.; HO, W. K.; CHEN, M. J.; LEE, S. C. Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of porous Bi₂WO₆ microspheres and their visible-light-induced photocatalytic removal of NO. **The Journal of Physical Chemistry. C**, v. 114, p. 6342–6349, 2010.

INCHAURRONGO, N.; CONTRERAS, E.; HAURE, P. Catalyst reutilization in phenol homogeneous cupro-Fenton oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p.146–157, 2014.

INSEL, G., KARAHAN, O., OZDEMIR, S., PALA, L., KATIPOĞLU, T., COKGOR, E.U., ORHON, D. Unified basis for the respirometric evaluation of inhibition for activated sludge. **Journal of Environmental Science and Health, Part A: Environmental Science and Engineering**, v. 41, p. 1763–1780, 2006.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO), Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos – Revisão: 01 de março de 2003, Brasil.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (**INMETRO**), Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos – Revisão: 03 de Fevereiro de 2010, Brasil.

IOANNOU, L. A.; FATTA-KASSINOS, D. Solar photo-Fenton oxidation against the bioresistant fractions of winery wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.1, p.703–712, 2013.

ISO. Water Quality-Test for Inhibition of Oxygen Consumption by Activated Sludge for Carbonaceous and Ammonium Oxidation. ISO 8192, Geneva, Switzerland, 2007.

IURASCU, B., SIMINICEANU, I. ; VIONE, D., VICENTE, M. A., GIL, A. Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. **Water Research**, v. 43 , p.1313-1322, 2009.

JAMROZ, T., LEDAKOWICZ, S., MILLER, J.S., SENCIO, B. Microbiological evaluation of toxicity of three polycyclic aromatic hydrocarbons and their decomposition products formed by advanced oxidation processes. **Environmental Toxicology**, v. 18, p. 187–191, 2003.

JARDIM, W.F.; CANELA, M.C. Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos. **Caderno Temático**. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP. v.1, p.10, 2004.

JI, Y.; ZHOU, L.; FERRONATO, C.; YANG, X.; SALVADOR, A.; ZENG, C.; CHOVELON, J. Photocatalytic degradation of atenolol in aqueous titanium dioxide suspensions: Kinetics, intermediates and degradation pathways. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 254, p.35– 44, 2013.

JAIL, A., BOUKHOUBZA, F., NEJMEDDINE, A., SAYADI, S., HASSANI, L. Co-treatment of olive-mill and urban wastewaters by experimental stabilization ponds. **Journal of Hazardous Materials**, v.176, p.893–900, 2009.

JIANG, C.; PANG, S.; OUYANG, F.; MA, J.; JIANG, J. A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v.174, p.813–817, 2010.

JOU, C. G.; HUANG, G. A pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixed film bioreactor. **Advances in Environmental Research**, v.7, p.463-469, 2003.

JU, P.; WANG, P.; LI, B.; FAN, H.; ZHANG, D.; WANG, Y. A novel calcined Bi₂WO₆/BiVO₄ heterojunction photocatalyst with highly enhanced photocatalytic activity. **Chemical Engineering Journal**, v.236, p.430–437, 2014.

JÚNIOR, G. **Processamento Primário de Petróleo – Noções de Processo de Refino**. Tecnologia em Petróleo e Gás - UNIT, UFS – Brasil, 2010.

JYOTHI, K. P.; YESODHARAN, S.; YESODHARAN, E. P. Ultrasound (US), Ultraviolet light (UV) and combination (US + UV) assisted semiconductor catalysed degradation of organic pollutants in water: Oscillation in the concentration of hydrogen peroxide formed in situ. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, p.1787–1796, 2014.

KABACHKOV, E.; KURKIN, E.; NADTOCHENKO, V.;TERENTYEV, A. Research of photocatalytic degradation of HeLa cells at the TiO₂ interface by ATR-FTIR and fluorescence microscopy. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.217, p. 425–429, 2011.

KAMMANN, U., VOBACH, M.; WOSNIOK, W. Toxic effects of brominated indoles and phenols on zebrafish embryos. **Archives of Environmental Contamination Toxicology**, v.51, p. 97-102, 2006.

KARCI, A.; ARSLAN-ALATON, I.; OLMEZ-HANCI, T.; BEKBOLET, M. Degradation and detoxification of industrially important phenol derivatives in water by direct UV-C photolysis and H₂O₂/UV-C process: A comparative study. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, p.4–9, 2013.

KARCI, A. Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity. **Chemosphere**, v.99, p.1–18, 2014.

KARCI, A.; ARSLAN-ALATON, I.; OLMES-HANCI, T.; BEKBOLET, M. Transformation of 2,4 - dichlorophenol by H₂O₂/UV-C, Fenton and photo-Fenton processes: Oxidation products and toxicity evolution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 230, p. 65-73, 2012.

KAWAGUCHI, H.; LI, Z.; MASUDA, Y.; SATO, K.; NAKAGAWA, H. Dissolved organic compounds in reused process water for steam-assisted gravity drainage oil sands extraction. **Water Research**, v.46, p.5566-5574, 2012.

KAVITHA V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, p. 1235–1243, 2004.

KARUNAKARAN, C.; ANILKUMAR, P.; GOMATHISANKAR, P. Photoproduction of iodine with nanoparticulate semiconductors and insulators. **Chemistry Central Journal**, v. 5, 2011.

KARUNAKARAN, C.; DHANALAKSHMI, R.; GOMATHISANKAR, P. Phenol-photodegradation on ZrO₂. Enhancement by semiconductors. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 92, p. 201-206, 2012.

KEAV, S.; MONTEROS, A. S.; BARBIER JR., J.; DUPREZ, D. Wet Air Oxidation of phenol over Pt and Ru catalysts supported on cerium-based oxides: Resistance to

fouling and kinetic modelling. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.150–151, p.402–410, 2014.

KHAN, M. Z.; MONDAL, P. K.; SABIR, S.; TARE, V. Degradation pathway, toxicity and kinetics of 2,4,6-trichlorophenol with different co-substrate by aerobic granules in SBR. **Bioresource Technology**, v.102, p.7016–7021, 2011.

KLAMERTH, N.; RIZZO, L.; MALATO, S.; MALDONADO, M.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R. Degradation of fifteen emerging contaminants at mg LL1 initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. **Water Research**, v.44, p.545–554, 2010.

KOLMETZ, K.; SLOLEY, A. W. "Designing Distillation Columns for Vacuum Service", 11th India Oil and Gas Symposium and International Exhibition, **Hydrocarbon Processing**, Mumbai, India, 2005.

KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v.38, p.253-278, 2009.

KHUE, D. N.; LAM, T. D.; NGYYEN, V. C.; BATEH, V. Q.; MINH, D. B.; LOI, V. D.; ANH, N. V. Simultaneous degradation of 2,4,6-trinitrophenyl-N-methylnitramine (Tetryl) and hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) in polluted wastewater using some advanced oxidation processes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v., p., 2013.

KULKARNI, S. J.; TAPRE, R. W.; PATIL, S. V.; SAWARKARD, M. B. Adsorption of Phenol from Wastewater in Fluidized Bed Using Coconut Shell Activated Carbon. **Procedia Engineering**, v. 51, p.300–307, 2013.

KUŠIĆ, H., KONPRIVANAC, N., BOŽIĆ, A. L., SELANEC, I. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, p. 419-20, 2006.

KUSVURAN, E., GULNAZ, O., SAMIL, A., YILDIRIM, O. Decolorization of malachitegreen, decolorization kinetics and stoichiometry of ozone-malachite green and removal of antibacterial activity with ozonation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v.186, p.133–143, 2011.

LABAT, F.; BARANEK, P.; DOMAIN, C.; MINOT, C.; ADAMO, C. Density functional theory analysis of the structural and electronic properties of TiO₂ rutile and anatase polytypes: Performances of different exchange-correlation functionals. **The Journal of Chemical Physics**, v.126, 154703, 2007.

LANÇAS, F. M. A Cromatografia Líquida Moderna e a Espectrometria de Massas: finalmente “compatíveis”? **Scientia chromatographica**, v.1, p.35-61, 2004.

LAOUFI, N.A.; TASSALIT, D.; BENTAHAR, F. The degradation of phenol in water solution by TiO₂ photocatalyst in a chemical reactor. **Global NEST Journal**, p. 404–418, 2008.

LATHASREE, S. RAO N., SIVASHANKAR B., SADASIVAM V., RENGARAJ K. Heterogeneous photo catalytic mineralization of phenols in aqueous solutions. **Journal. Molecular Catalysis**, p. 101–105, 2004.

LEE, K. E.; MORAD, N.; TENG, T. T.; POH, B. T. Factorial Experimental Design for Reactive Dye Flocculation Using Inorganic-Organic Composite Polymer. **APCBEE Procedia**, v.1, p.59 – 65, 2012.

LEGHARI, S. A.K.; SAJJAD, S.; CHEN, F.; ZHANG, J. WO₃/TiO₂ composite with morphology change via hydrothermal template-free route as an efficient visible light photocatalyst. **Chemical Engineering Journal**, v.166, p.906–915, 2011.

LI, L.X., CHEN, P.S., GLOYNA, E.F. Generalized Kinetic Model for Wet Oxidation of Organic Compounds. **AIChE Journal**, v. 37, p.1687–1697, 1991.

LI PUMA, G.; YUE, P. L. Modelling and design of thin-film slurry photocatalytic reactors for water purification. **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 2269–2281, 2003.

LI, X.Y., CUI, Y.H., FENG, Y.J., XIE, Z.M., GU, J.D. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. **Water Research**, v. 39, p.1972–1981, 2005.

LI, H.; ZHOU, S.; SUN, Y.; LV, J. Application of response surface methodology to the advanced treatment of biologically stabilized landfill leachate using Fenton's reagent. **Waste Management**, v. 30, p. 2122-2129, 2010.

LI, G.; DING, Y.; ZHANG, Y.; LU, Z.; SUN, H.; CHEN, R. Microwave synthesis of BiPO₄ nanostructures and their morphology-dependent photocatalytic performances. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.363, p.497–503, 2011.

LIN, S.; CHIOU, C.; CHANG, C.; JUANG, R. Photocatalytic degradation of phenol on different phases of TiO₂ particles in aqueous suspensions under UV irradiation. **Journal of Environmental Management**, v.92, p.3098-3104, 2011.

LIN, H.; YE, H.; XU, B.; CAO, J.; CHEN, S. Ag₃PO₄ quantum dot sensitized BiPO₄: A novel p–n junction Ag₃PO₄/BiPO₄ with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Catalysis Communications**. v.37, p.55–59, 2013.

LIU, Y.; ZHU, Y.; BAI, X.; ZONG, R.; ZHU, Y. Degradation and mineralization mechanism of phenol by BiPO₄ photocatalysis assisted with H₂O₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142-143, p. 562-567, 2013.

LIU, Y.; LV, Y.; ZHU, Y.; LIU, D.; ZONG, YR.; ZHU, Y. Fluorine mediated photocatalytic activity of BiPO₄. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.147, p. 851–857, 2014.

LOFRANO, G.; RIZZO, L.; GRASSI, M.; BELGIORNO, V. Advanced oxidation of catechol: A comparison among photocatalysis, Fenton and photo-Fenton processes. **Desalination**, v. 249, p.878–883, 2009.

LONG, B.; HUANG, J.; WANG, X. Photocatalytic degradation of benzene in gas phase by nanostructured BiPO₄ catalysts. **Progress in Natural Science: Materials International**, v.22, p.644–653, 2012.

LOPES, R. J. G.; SILVA, A. M. T.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Screening of catalysts and effect of temperature for kinetic degradation studies of aromatic compounds during wet oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.73, p.193–202, 2007.

LUAN, M.; JING, G.; PIAO, Y.; LIU, D.; JIN, L. Treatment of refractory organic pollutants in industrial wastewater by wet air oxidation. **Arabian Journal of Chemistry**, 2012.

LV, H.; SHEN, X.; JI, Z.; QIU, D.; ZHU, G.; BI, Y. Synthesis of graphene oxide-BiPO₄ composites with enhanced photocatalytic properties. **Applied Surface Science**, v. 284, p.308-314, 2013.

MA, F.; GUO, J. B.; ZHAO, L. J.; CHANG, C. C.; CUI, D. Application of bioaugmentation to improve the activated sludge system into the contact oxidation system treating petrochemical wastewater. **Bioresource Technology**, v.100, p. 597-602, 2009.

MACHADO, C. R. A. **Avaliação de Processos de Lodos Ativados Combinado com Carvão Ativado em Pó no Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo**. Dissertação de Mestrado, Rio de Janeiro, Brasil 2010.

MACHADO, A.E.H., SANTOS, L.M., BORGES, K.A., BATISTA, P.S., PAIVA, V.A.B., MÜLLER JR., P.S., OLIVEIRA, D.F.M., FRANÇA, M.D., Potential applications for solar photocatalysis: environmental remediation to energy conversion. **Solar Radiation**, Ed. In Tech.Rijeka, Croatia, 2012.

MCMANAMON, C.; HOLMES, J. D.; MORRIS, M. A. Improved photocatalytic degradation rates of phenol achieved using novel porous ZrO₂-dopedTiO₂ nanoparticulate powders. **Journal of Hazardous Materials**, v.193, p.120– 127, 2011.
 MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. Tese (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) - UFRJ, Rio de Janeiro, 2001.

MARIANO, A. P.; SILVA, A. J.; OLIVEIRA, V. J. A. NGELIS, D, F. Avaliação da dispersão de efluente líquido de refinaria de petróleo. **Engenharia Sanitária ambiental**, v. 15, p.251-256, 2010.

MARTINEZ, F.; CALLEJA, G.; MELERO, J. A.; MOLINA, R. Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 60, p.181–190, 2005.

MEHRJOUEI, M.; MULLER, S.; MOLLER, D. Design and characterization of a multi-phase anular falling-film reactor for water treatment using advanced oxidation processes. **Journal of Environmental management**, v. 120, p. 68-74, 2013.

MERAYO, N.; HERMOSILLA, D.; BLANCO, L.; CORTIJO, L.; BLANCO, A. Assessing the application of advanced oxidation processes, and their combination with biological treatment, to effluents from pulp and paper industry. **Journal of Hazardous Materials**, p. 1-37, 2013.

MICHAŁOWICZ, J.; BUKOWSKA, B.; DUDA, W. Phenolic compounds in rivers exposed and non-exposed to anthropogenic pollution. **Chemosphere**, v.71, p. 735–741, 2008.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. **Água na indústria: uso racional e reúso**. São Paulo: Oficina de Textos, 2005.

MIOTO, G. A. M. **Os impactos ambientais no refino de petróleo com ênfase nos efluentes hídricos**. Programa de Graduação no Curso Superior de Tecnologia de Petróleo e Gás Natural da Faculdade Capixaba de Nova Venécia, como requisito obrigatório para obtenção de grau de Tecnólogo em Petróleo e Gás. Espírito Santo, Brasil, 2011.

MISITI, T.; TEZEL, U.; PAVLOSTATHIS, S.G. “Fate and effect of naphthenic acids on oil refinery activated sludge wastewater treatment systems.” **Water Research**, v.47, p.449 – 460, 2013.

MIZZOURI, N. S.; SHAABAN, M. G. Individual and combined effects of organic, toxic, and hydraulic shocks on sequencing batch reactor in treating petroleum refinery wastewater. **Journal of Hazardous Materials** v.250– 251, p.333–344, 2013.

MOHANA, S., ACHARYA, B.K., MADAMWAR, D. Distillery spent wash: treatment technologies and potential applications. **Journal of Hazardous Materials**, v.163, p. 12–25, 2009.

MOHAPATRA, P.; MISHRA, T.; PARIDA, K. M. Effect of microemulsion composition on textural and photocatalytic activity of titania nanomaterial. **Applied Catalysis A: General**, v.310, p.183–189, 2006.

MONCAYO-LASSO, A.; PULGARIN, C.; BENÍTEZ N. Degradation of DBPs' precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH5 in a solar CPC reactor. **Water research**, v. 42, p. 4125-4132, 2008.

MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; CORRAL, J. M.; CARNICER, A.; FRADES, J. M.; ALONSO, M. A. Ferrioxalate-induced solar photo-Fenton system for the treatment of winery wastewaters. **Chemical Engineering Journal**, v.181–182 p. 281– 288, 2012.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 7. Ed. New York: John Wiley & Sons, p.656, 2009.

MORACI, L. F. S. **Resíduos agrotóxicos em lodo de estação de tratamento de água para consumo humano: validação de metodologia analítica utilizando cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em tandem (LC-MS/MS)**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear – Materiais, Universidade de São Paulo, 2008.

MORAVIA, W. G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais – Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte, 2010.

MOREIRA DEL RIO, J. **Photocatalytic degradation of phenolic compounds in water: irradiation and kinetic modeling**. tese de doutorado, the university of western ontario london, ontario, canada, 2011.

MORO, C. C.; LANSARIN, M. A.; BAGNARA, M. Avaliação da dispersão de efluente líquido de refinaria de petróleo. **Química Nova**, v.35, p.1560-1565, 2012.

MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo**. Tese de doutorado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Engenharia Ambiental, Natal/RN, Brasil, 2010.

MUHAMMADA, S.; SHUKLAA, P. R.; TADÉA, M. O.; WANG, S. Heterogeneous activation of peroxymonosulphate by supported ruthenium catalysts for phenol degradation in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 215–216, p.183–190, 2012.

MUSTAFA, Y. A.; ALWARD, A. I.; EBRAHIM, M. removal of oil from wastewater by advanced oxidation process / homogeneous process. **Journal of Engineering**, v. 19, p.686-694, 2013.

NAEEM, K.; OUYANG, F. Influence of supports on photocatalytic degradation of phenol and 4-chlorophenol in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Journal of Environmental Sciences**, v.25, p.399–404, 2013.

NAKAGAWA, H.; YAMAGUCHI, E. Influence of oxalic acid formed on the degradation of phenol by Fenton reagent. **Chemosphere**, v.88. p.183–187, 2012.

NAPOLEÃO, D. C. **Avaliação e Tratamento dos Contaminantes Emergentes (Ácido Acetilsalicílico, Diclofenaco e Paracetamol) utilizando Processos Oxidativos Avançados**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco, 2011.

NAPOLEÃO, D.C.; BRANDÃO, Y. B.; BENACHOUR, M.; LINS, V. L. Estudo do processo Foto-Fenton para tratamento de fármacos: otimização e modelagem cinética. **Scientia Plena**, v.9, p.1-9, 2013.

NAPPI, G. U.; RIBEIRO-CUNHA, M. R.; COELHO, J. V.; JOKL, L. validação de métodos para determinação dos ácidos fítico e oxálico em multimistura. **Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.26, p.811-820, 2006.

NAVARRO, R. R.; ICHIKAWA, H.; TATSUMI, K. Ferrite formation from photo-Fenton treated wastewater. **Chemosphere**, v.80, p. 404–409, 2010.

NESHEIWAT, F. K.; SWANSON, A. G. Clean contaminated sites using Fenton's reagent. **Chemical Engineering Progress**, v.96, P.61-66, 2000.

NETO, A. C. N. **Avaliação da toxicidade aguda e crônica em águas do rio Jundiá e em afluentes e efluentes da ETE Novo horizonte, Jundiá, São Paulo**. Dissertação de mestrado, Ciências na área de tecnologia Nuclear-Aplicações, São Paulo, 2009.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; E VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

OBREGÓN, S.; CABALLERO, A.; CÓLÓN, G. Hydrothermal synthesis of BiVO₄: Structural and morphological influence on the photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 117–118, p.59–66, 2012.

OLIVEIRA, D.F.M., BATISTA, P.S., MÜLLER JR, P.S., VELANI, V., FRANÇA, M.D., SOUZA, D.R., MACHADO, A.E.H. Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. **Dyes and Pigments**, v. 92(1), p. 563- 572, 2012.

OLMEZ-HANCI, T.; ARSLAN-ALATON, I. Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, p.10-16, 2013.

ORTEGA-GÓMEZ, E.; MARTÍN, M.M. B.; GARCÍA, B. E.; PÉREZ, J. A. S.; IBÁÑEZ, P. F. Solar photo-Fenton for water disinfection: An investigation of the competitive role of model organic matter for oxidative species. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.148–149, p.484–489, 2014.

OSIBANJO, O.; DASO, A P.; GBADEBO A. M. The impact of industries on surface water quality of River Ona and River Alaro in Oluyole Industrial Estate, Ibadan, Nigeria. **African Journal of Biotechnology**, v.10, p. 696-702, 2011.

OTOMO, J. I. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de hormônios, considerados disruptores endócrinos, nas águas destinadas ao abastecimento público na região do Rio Paraíba do Sul, SP.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear – Materiais, Universidade de São Paulo, 2010.

PAK, A.; MOHAMMADI, T. Wastewater Treatment of Desalting Units. **Desalination**, v.222, p.249–254, 2008.

PALÁCIO, S. M.; NOGUEIRA, D. A.; MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; QUIÑONES, F. R. E.; BORBA, F. H. Estudo da toxicidade de efluente têxtil tratado por foto-fenton artificial utilizando as espécies lactuca sativa e artemia salina. **Engvista**, v. 14, p. 127-134, 2012.

PALOMINOS, R. A.; MONDACA, M. A.; GIRALDO, A.; PENUELA, G.; MOYA, M. P.; MANSILLA, H. D. – Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO₂ and ZnO suspensions. **Catalysis Today** v.144, p. 100-105, 2009.

PAN, L.; LIU, X.; SUN, Z.; SUN, C. Nanophotocatalysis via microwave-assisted solution-phase synthesis for efficient photocatalysis. **Journal of Materials Chemistry A**, v.1, p. 8299-8326, 2013.

PAN, C.; XU, J.; CHEN, Y.; ZHU, Y. Influence of OH-related defects on the performances of BiPO₄ photocatalyst for the degradation of rhodamine B. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.115–116, p. 314– 319, 2012.

PAN, C.; ZHU, Y. New Type of BiPO₄ Oxy-Acid Salt Photocatalyst with High Photocatalytic Activity on Degradation of Dye. **Environmental Science Technology**, 44, p.5570–5574, 2010.

PAPOUTSAKIS, S.; MIRALLES-CUEVAS, S.; GONDREXON, N.; BAUP, S.; MALATO, S.; PULGARIN, C. Coupling between high-frequency ultrasound and solar photo-Fenton at pilot scale for the treatment of organic contaminants: An initial approach. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. xxx , p.xxx–xxx, 2014.

PARK, J.; WANG, J.; CHOI, K. Y.; DONG, W.; HONG, S.; LEE, C. W. Hydroxylation of phenol with H₂O₂ over Fe²⁺ and/or Co²⁺ ion-exchanged NaY catalyst in the fixed-bed flow reactor. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.247, p.73-79, 2006.

PARSONS, S. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. **IWA Publishing**, cornwall, UK, 2004.

PARVEZ, S., VENKATARAMAN, C., MUKHERJI, S. A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*Vibrio fischeri*) for acute toxicity prediction of chemicals. **Environmental International**, v. 32, p.265–268, 2006.

PASCHOAL, J. A.; RATH, S.; AIROLDI, F. P. S.; REYES, F. G. R. Validação de métodos cromatográficos de determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos, **Química Nova**, v. 31, p. 1190-1198, 2008.

PASCHOALATO, C. F. P.R.; ROSÁRIO, G.; LOPES, C. S. G.; AFONSO, M. M. F.; SILVA, B. M.; DIAS, T. R. S. D. Aplicação da técnica por cromatografia a gás para investigação da formação de sub produtos da desinfecção em água potável. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 18, p.289-294, 2013

PARDESHI S.K., A.B. PATIL. A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy. **Solar Energy**. p. 700–705, 2008.

PEIRÓ, A.M., AYLLO, N, A., PERAL, J. ; DOMEÑECH, X., 2001. TiO₂ photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 30, p.359-373, 2001.

PARKASH, S. **Refining processes handbook**. Elsevier, New York, 2003.

PEPPER, I. L.; GERBA, C. P. Cultural Methods. **Environmental Microbiology**, Academic Press, San Diego, CA, 2011.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.47, n.4, p. 219-256, 2004.

PERES, F. A. S.; TEIXEIRA, L. A. C.; YOKOYAMA, L; CAMPOS, J. C. MIGUEL, M. A. L. Tratamento de águas de refrigeração com peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v.31, p.1851-1855, 2008.

PERLATTI, B.; SILVA, M. F. G. F.; FERNANDES, J. B.; FORIM, M. R. Validation and application of HPLC–ESI-MS/MS method for the quantification of RBBR decolorization, a model for highly toxic molecules, using several fungi strains. **Bioresource Technology**, v.124, p.37–44, 2012.

PETROBRÁS, disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/noticias/nossa-producao-de-petroleo-e-gas-cresceu-2-3-em-marco/>>, acesso em 10 de Dezembro de 2012.

PINO, E.; ENCINAS, M. V. Photocatalytic degradation of chlorophenols on TiO₂-325mesh and TiO₂-P25. An extended kinetic study of photodegradation under competitive conditions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.242, p.20– 27, 2012.

PINTAR, A.; BERCIC, G.; BESSON, M.; GALLEZOT, P. Catalytic wet-air oxidation of industrial effluents: total mineralization of organics and lumped kinetic modelling. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.47, p.143–152, 2004.

POGGI-VARALDO, H. M.; BÁRCENAS-TORRES, J. D.; MORENO-MEDINA, C. U.; GARCÍA-MENA, J.; GARIBAY-ORIJEL, C.; RÍOS-LEAL, E.; RINDERKNECHT-SEIJAS, N. Influence of discontinuing feeding degradable cosubstrate on the performance of a fluidized bed bioreactor treating a mixture of trichlorophenol and phenol. **Journal of Environmental Management**, v.113, p.527-537, 2012.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review. **Science of the Total Environment**, v.333, p.37–58, 2004.

POMBO, F. R.; MAGRINI, A.; SZKLO, A. An analysis of water management in Brazilian petroleum refineries using rationalization techniques. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 73, p.172–179, 2013.

PRABHA, I.; LATHASREE, S. Photodegradation of phenol by zinc oxide, titania and zinc oxide–titania composites: Nanoparticle synthesis, characterization and comparative photocatalytic efficiencies. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.26, p.603–613, 2014.

PRATO-GARCIA, D.; VASQUEZ-MEDRANO, R.; HERNANDEZ-ESPARZA, M. Solar photoassisted advanced oxidation of synthetic phenolic wastewaters using ferrioxalate complexes. **Solar Energy**, v.83, p.306–315, 2009.

PRATO-GARCIA, D.; BUITRÓN, G. Improvement of the robustness of solar photo-Fenton processes using chemometric techniques for the decolorization of azo dye mixtures. **Journal of Environmental Management**, v.131, p.66-73, 2013.

PRIMO, O.; RIVERO, M.J.; ORTIZ, I.; IRABIEN, A. Mathematical modelling of phenol photooxidation: Kinetics of the process toxicity. **Chemical Engineering Journal**, v.134, p.23–28, 2007.

RAHMAN, M. M.; AL-MALACK, M. H. Performance of a crossflow membrane bioreactor (CF-MBR) when treating refinery wastewater. **Desalination**, v. 191, p.16-26, 2006.

RAMALHO, J. B. V. S. Curso básico de processamento de petróleo: tratamento de água oleosa, RPSE/DIROL/SEPET, Rio de Janeiro, 1992.

RAMBLA-ALEGRE, M.; ESTEVE-ROMERO, J.; CARDA-BROCH, S. Is it really necessary to validate an analytical method or not? That is the question. **Journal of Chromatography A**, v. 1232, p.101–109, 2012.

RAY S.; LALMAN, J. A.; BISWAS, N. Using the Box-Benken technique to statistically model phenol photocatalytic degradation by titanium dioxide nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v.150, p.15–24, 2009.

REGO, E.; MARTO, J.; SÃO MARCOS, P.; LABRINCHA, J. A. Decolouration of Orange II solutions by TiO₂ and ZnO active layers screen-printed on ceramic tiles under sunlight irradiation. **Applied Catalysis A: General**, v.355, p.109–114, 2009.

RENAULT, F.; SANCEY, B.; CHARLES, J.; MORIN-CRINI, N.; BADOT, P.; WINTERTON, P.; CRINI, G. Chitosan flocculation of cardboard-mill secondary biological wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v.155, p.775–783, 2009.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. F. S.; MELO, L. F. C. V. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v.27, p.771-780, 2004.

RIZZO, A.C.L.; LEITE, S.G.F.; SORIANO, A. U.; CORRÊA DOS SANTOS, R. L.; SOBRAL, L. G. S. **Biorremediação de solos contaminados por petróleo: ênfase no uso de biorreatores**. Série Tecnologia ambiental, STA – 37. Versão Provisória. CETEM/MCT, 2006.

RIZZO, L.; MERIC, S.; GUIDA, M.; KASSINOS, D.; BELGIORNO, V. Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals. **Water Research**, v.43, p.4070-4078, 2009.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. **Water Research**, v.45, p. 4311–4340, 2011.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamentos**. 1ª Ed., Campinas, SP, Casa do Pão, 326p., 2005.

RODRIGUES, G. D.; SILVA, L. H. M.; SILVA, M. C. H. Alternativas verdes para o preparo de amostra e determinação de poluentes fenólicos em água. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 06, p. 1370-1378, 2010.

RODRIGUES, D.; ROCHA-SANTOS, T. A. P.; FREITAS, A. C.; GOMES, A. M. P.; DUARTE, A. C. Strategies based on silica monoliths for removing pollutants from wastewater effluents: A review. **Science of the Total Environment**, v.461–462, p.126–138, 2013.

ROTHMAN, N.; BECHTOLD, YIN, S. N.; DOSEMECI, M.; LI, G. L.; WANG, Y. Z.; GRIFFITH, W. C.; SMITH, M. T.; , R. B.; HAYES. Urinary excretion of phenol, catechol, hydroquinone, and muconic acid by workers occupationally exposed to benzene. **Occupational and Environmental Medicine**, v.55, p.705-711, 1998.

ROYAEE, S. J.; SOHRABI, M.; BARJESTEH, P. J. Performance evaluation of a continuous flow Photo-Impinging Streams Cyclone Reactor for phenol degradation. **Chemical Engineering Research and Design**, v.90, p.1923–1929, 2012.

RUDER, A.M.; YIIN, J. H. Mortality of US pentachlorophenol production workers through 2005. **Chemosphere**, v.83, p.851–861, 2011.

RUSEVOVA, K.; KOPINKE, F.; GEORGI, A. Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions—Influence of Fe(II)/Fe(III) ratio on catalytic performance. **Journal of Hazardous Materials**, v.241–242, p. 433–440, 2012.

SAIEN, J.; NEJATI, H. Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions. **Journal Hazardous Materials**, p.491–495, 2007.

SANTO, C. E.; VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C.M. S.; BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; BOAVENTURA, R. A. R. Optimization of coagulation–flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant. **Chemical Engineering Journal** v.183, p.117–123, 2012.

SANTOS, A., YUSTOS, P., QUINTANILLA, A., GARCIA-OCHOA, F., CASAS, J.A., RODRIGUEZ, J. J. Evolution of toxicity upon wet catalytic oxidation of phenol. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 133–138, 2004.

SANTOS, F. V.; AZEVEDO, E. B.; SANT'ANNA, JR., G. L.; DEZOTTI, M. Photocatalysis as a tertiary treatment for petroleum refinery wastewaters. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.23, p.450–460, 2006.

SANTOS, E. M. R.; BOCHI-SILVA, N.; PELEGRINI-BRITO, N.N.; PELEGRINI R. T.; PATERNIANI, J. E. S. Avaliação da toxicidade crônica do percolado de aterro sanitário e de substâncias químicas: fenol e cobre em sementes de: *Lactuca sativa* L.; *Lycopersicon esculentum* mill. E.; *Abelmoschus esculentus* L. visando o uso na agricultura de hortaliças. In: **Conferência Internacional em Saneamento Sustentável: Segurança alimentar e hídrica para a América Latina**. ECOSAN, Fortaleza-Brasil, 2007.

SAPUTRA, E.; MUHAMMADA, S.; SUN, H.; ANG, H.; TADÉ, M. O.; WANG, S. Manganese oxides at different oxidation states for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.142–143, p.729–735, 2013.

SARAMAGO, S. F. P.; SILVA, N. P. Uma introdução ao estudo de superfícies de reposta. **Revista Horizonte Científico**. Ed nº 4. Universidade Federal de Uberlândia, 2005.

SATYAPPAUL, A. S.; MADRAS, G. Photocatalytic degradation with combustion synthesized WO_3 and WO_3/TiO_2 mixed oxides under UV and visible light. **Separation and Purification Technology**, v.105, p.79–89, 2013.

SCHRANK, S.G. **Tratamento de efluentes da indústria de couros através de Processos Avançados de Oxidação**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

SCHRANK, S.G.; JOSE, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M.; SCHRODER, H.F. Applicability of Fenton and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ reactions in the treatment of tannery wastewaters. **Chemosphere**, v.60, n.5, p.644-655, 2005.

SCOTT, R. P. W. **Liquid Chromatography**. 2008.

SEABRA, M.P.; REGO, E.; RIBEIRO, A.; LABRINCHA, J. A. Photodegradation of Orange II solutions by TiO_2 active layers jet sprayed on aluminium sheets. **Chemical Engineering Journal**, v.171, p.175–180, 2011.

SERRANO, L., DE LA VARGA, D., RUIZ, I., SOTO, M. Winery wastewater treatment in a hybrid constructed wetland. **Ecological Engineering**, v.37, p.744–753, 2011.

SHAHREZAEI, F., MANSOURI, Y., ZINATIZADEH, A. A. L., AKHBARI, A. Process modeling and kinetic evaluation of petroleum refinery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using TiO_2 nanoparticles. **Powder Technology**, v. 221, p.203–12, 2012.

SHEE, D.; DEO, G.; HIRT, A. M. Characterization and reactivity of sol–gel synthesized $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ supported vanadium oxide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 273, p.221-228, 2010.

SHOKROLLAHZADEH, S.; AZIZMOHSENI, F.; GOLMOHAMMAD, F.; SHOKOUHI, H.; KHADEMHAIGHAT, F. Biodegradation potential and bacterial diversity of a petrochemical wastewater treatment plant in Iran. **Bioresource Technology**, v.99, p.6127–6133, 2008.

SILVA, A. M. T.; NOULI, E.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MANTZAVINOS, D. Effect of key operating parameters on phenols degradation during H_2O_2 -assisted TiO_2 photocatalytic treatment of simulated and actual olive mill wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.73, p.11–22, 2007.

SILVA, F. V. **Aplicação da fotocatalise heterogênea para degradação de benzeno e fenol em um reator contínuo do tipo labirinto**. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2007.

SILVA, C. S. C. G. **Synthesis, Spectroscopy and Characterization of Titanium Dioxide Based Photocatalysts for the Degradative Oxidation of Organic Pollutants**. Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Chemical and Biological Engineering, at the Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal, 2008.

SOBCZYNSKI, A.; DUCZMAL, L.; ZMUDZINSKI, W. Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.213, p.225-230, 2004.

SOBRERO, M.; RONCO, A. Ensayo de toxicidade aguda com sementes de lechuga. MORALES, G. C. **Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones**. IMTA, México, p. 53-60, 2004.

SONUNE, A.; GHATE, R. Developments in wastewater treatment methods. **Desalination**, v.167, p.55-63, 2004.

SOPYAN, I., HAFIZAH, N., JAMAL, P. Immobilization of TiO₂ with cement: photocatalytic degradation of phenol and its kinetics studies. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 18, p.263-270, 2011.

SOUZA, R. R. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de desregulação endócrina resultante de atividades antrópicas nas águas do Rio Paraíba do Sul**. Dissertação de mestrado. São Paulo, 2011.

SOUZA, B. S.; MOREIRA, F.C.; DEZOTTI, M. W. C.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R. Application of biological oxidation and solar advanced oxidation processes to remediation of winery wastewater. **Catalysis Today**, v. 209, p.201-208, 2013.

SOUZA, R. B. A.; RUOTOLO, L. A. M. Electrochemical treatment of oil refinery effluent using boron-doped diamond anodes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 544–551, 2013.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**, 4th Edition, CRC Press. 0-8493-9067-2, 2006.

SPEIGHT, J. G.; OZUM, B. **Petroleum refining processes**, CRC Press. 0 -8247-0599-8, 2009.

STEPNOWAKI, P. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. **Water Research**, v. 36, n. 9, p. 2167-2172, 2002.

SUBRAMANIAN, M.; KANNAN, A. Photocatalytic degradation of phenol in a rotating annular reactor. **Chemical Engineering Science**, v.65, p.2727–2740, 2010.

SZKLO, A.; ULLER, V. C. **Fundamentos do Refino de Petróleo** - Tecnologia e Economia, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2008.

TAHMOUZI, S.; KHAKSAR, R.; GHASEMLOU, M. Development and validation of an HPLC-FLD method for rapid determination of histamine in skipjack tuna fish (*Katsuwonus pelamis*). **Food Chemistry**, v.126, p. 756–761, 2011.

TAMIMI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N.; ASSABBANE, A. e AIT-ICHOU, Y. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 103-108, 2007.

TEIXEIRA, C.P.A.B., JARDIM, W.F. "Processos Oxidativos Avançados." **Caderno Temático**, v.3, 2004.

THENNARASU, G.; SIVASAMY, A. Metal ion doped semiconductor metal oxide nanosphere particles prepared by soft chemical method and its visible light photocatalytic activity in degradation of phenol. **Powder Technology**, v.250, p.1–12, 2013.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. R. L.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single laboratory validation of method of analysis. IUPAC Technical Report. **Pure Applied Chemistry**, v.72, p.835-855, 2002.

TIAN, G H.; CHEN, Y. J.; ZHOU, W.; PAN, K.; DONG, Y. Z.; FU, H. G. Facile solvothermal synthesis of hierarchical flower-like Bi_2MoO_6 hollow spheres as high performance visible-light driven photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 887–892, 2011.

TIBURTIUS, E. R. L. **Remediação de solo e águas subterrâneas contaminados com compostos orgânicos voláteis (BTX), utilizando processos Fenton e lavagens biosurfactantes**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química Analítica, Universidade Federal do Paraná, 2008.

TIMBANI, P. C. **Estudoda degradação de fenol e seus intermediários pelo processo UV/H₂O₂**. Dissertação de Mestrado, pós-graduação em Engenharia Química, USP. São Paulo, 2011.

TODAN, L.; DASCALESCU, T.; PREDA, S.; ANDRONESCU, C.; MUNTEANU, C.; CULITA, A. D.; RUSU, A.; STATE, R.; ZAHARESCU, M. Porous nanosized oxide poders in the MgO-TiO₂ binary system obtained by sol-gel method. **Ceramics International**, v.40, p.15693–15701, 2014.

TOKUMURA, M.; ZNAD, H. T.; KAWASE, Y. Decolorization of dark brown colored coffee effluent by solar photo-Fenton reaction: Effect of solar light dose on decolorization kinetics. **Water research**, v. 42, p. 4665-4673, 2008.

TONG, K.; ZHANG, Y.; LIU, G.; YE, Z.; CHU, P. K. Treatment of heavy oil wastewater by a conventional activated sludge process coupled with an immobilized biological filter. **International Biodeterioration & Biodegradation** v. 84, p. 65-71, 2013.

TORRADES, F.; GARCÍA-MONTAÑO, J. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton Reactions. **Dyes and Pigments**, v.100, p.184-189, 2014.

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGÜERA, A.; SIRTORI, C.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment. **Chemosphere**, v.77, p.1292-1298, 2009.

TRYBA, B., TOYODA, M., MORAWSKI, A.W., NONAKA, R., INAGAKI, M. Photocatalytic activity of OH radical formation on TiO₂ in the relation to crystallinity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 71, p. 163-168, 2007.

ÜSTÜN, G. E.; SOLMAZ, S.K. A.; ÇINER, F.; BAŞKAYA, H. S. Tertiary treatment of a secondary effluent by the coupling of coagulation–flocculation–disinfection for irrigation reuse. **Desalination**, v.277, p.207–212, 2011.

VALENCIA, S.; MARÍN, J.; VELÁSQUEZ, J.; RESTREPO, G.; FRIMMEL, F. H. Study of pH effects on the evolution of properties of brown-water natural organic matter as revealed by size-exclusion chromatography during photocatalytic degradation, **Water Research**, v.46, p.1198-1206, 2012.

VALENTE, J. P. S.; ARAÚJO, A. B.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O. Síntese e caracterização textural do catalisador CeO₂/TiO₂ obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio. *Escola de Química, São Paulo*, v. 30, p. 7-13, 2005.

VAZQUEZ, J. C. **Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar**. Tesis Doctoral, Departamento de Hidrogeología Y Química Analítica, Universidade de Almería, 2002.

VERMELHO, A. B.; FERREIRA, P.A.; RODRIGUES, C. R. R.; SAUTO-PADRÓN, T. **Microbiologia**. Guanabara. Rio de Janeiro: 2006.

VIERO, A. F.; MELO, T. M.; TORRES, A. P. R.; NEEMIAS, R. F.; SANT'ANNA JR, G. L.; BORGES, C. P.; SANTIAGO, V. M. J. The effects of long-term feeding of high organic loading in a submerged membrane bioreactor treating oil refinery wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 319, p. 223-230, 2008.

VYMADAL, J. Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters: A review. **Ecological Engineering**, v.73, p.724–751, 2014.

WANG, W. G.; CHENG, B.; YU, J. G.; LIU, G.; FAN, W. H. Visible-Light Photocatalytic Activity and Deactivation Mechanism of Ag_3PO_4 Spherical Particles. **Chemistry, an Asian Journal**, v.7, p.1902–1908, 2012.

WANG, D.; ZHONG, W.; XU, X. Phenol removal efficiencies of sewage treatment processes and ecological risks associated with phenols in effluents. Research Center for Eco-Environmental Sciences. **Chinese Academy of Science**, v.217-218, p. 286-292, 2012.

WANG, S.; YI, L.; HALPERT, J.; LAI, X.; LIU, Y.; CAO, H.; YU, R.; WANG, D.; LI, Y. A Novel and Highly Efficient Photocatalyst Based on P25 –Graphdiyne Nanocomposite. **Small**, v.8, p. 265-271, 2012.

WANG, W. M.; SONG, J.; VAN, X. Schwetmannite as a new Fenton-like catalytic in the oxidation of phenol by H_2O_2 . **Journal of Hazard Materials**, v.,p., 2013.

WANG, N.; ZHENG, T.; JIANG, J.; LUNG, W.; MIAO, X.; WANG, P. Pilot-scale treatment of p-Nitrophenol wastewater by microwave-enhanced Fenton oxidation process: Effects of system parameters and kinetics study. **Chemical Engineering Journal**, v.239, p.351–359, 2014.

WATERS CORPORATION. Disponível em: <http://www.waters.com/waters/nav.htm?cid=10049055&locale=en_US>. Acesso em: 30 mar. 2010.

WEI, T. Y.; WANG, Y. Y.; WAN, C. C. Photocatalytic oxidation of phenol in the presence of hydrogen peroxide and titanium dioxide powders, **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v.55, p.115-126, 1990.

WU, Z.; FRANKE, M.; ONDRUSCHKA, B.; ZHANG, Y.; REN, Y.; BRAEUTIGAM, P.; WANG, W. Enhanced effect of suction-cavitation on the ozonation of phenol. **Journal of Hazardous Materials**, v.190, 375–380, 2011.

WU, Z.; ZHU, I. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and phenols from coking wastewater by simultaneously synthesized organobentonite in a one-step process. **Journal of Environmental Sciences**, v.24, p.248–253, 2012.

WU, S.; ZHENG, H.; LIAN, Y.; WU, Y. Preparation, characterization and enhanced visible-light photocatalytic activities of $\text{BiPO}_4/\text{BiVO}_4$ composites. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 2901–2907, 2013.

WWAP (World Water Assessment Programme). Managing Water under Uncertainty and Risk. **The United Nations World Water Development Report 4**, Paris, 2012.

XIMING, S.; CHUNZHAO, L. Survey of environmental education (EE): case study of higher education institutions in Ningbo. **Energy Procedia** v.5, p. 1820–1826, 2011.

XING, L.; LIU, H.; GIESY, J. P.; ZHANG, X.; YU, H. Probabilistic ecological risk assessment for three chlorophenols in surface waters of China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, p. 329–334, 2012.

XU, J.; LI, L.; GUO, C.; ZHANG, Y.; MENG, W. Photocatalytic degradation of carbamazepine by tailored BiPO₄: Efficiency, intermediates and pathway. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 130–131, p. 285–292, 2013.

XUE, F.; LI, H.; ZHU, Y.; XIANG, S.; WANG, T.; LIANG, X.; QIAN, Y. Solvothermal synthesis and photoluminescence properties of BiPO₄ nano-cocoons and nanorods with different phases. **Journal of solid state chemistry**, v. 182, p. 1396–1400, 2009.

YALFANI, M. S.; CONTRERAS, S.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J. Phenol degradation by Fenton's process using catalytic in situ generated hydrogen peroxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, p. 519–526, 2009.

YAN, L.; MA, H.; WANG, B.; MAO, W.; CHEN, Y. Advanced purification of petroleum refinery wastewater by catalytic vacuum distillation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 1120–1124, 2010.

YANG, S.; ZHU, W.; WANG, J.; CHEN, Z. Catalytic wet air oxidation of phenol over CeO₂–TiO₂ catalyst in the batch reactor and the packed-bed reactor **Journal of Hazardous Materials**, p. 1248–1253, 2008.

YAVUZ, Y.; KOPARAL, A. S. Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 2, p. 296–302, 2006.

YAVUZ, Y.; KOPARAL, A. S.; OGUTVEREN, U. B. Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods. **Desalination**, v. 258, p. 201–205, 2010.

YEGER, M. C.; SOTO, C.; RIVEROS, R.; NAVARRETE, J.; VIDAL, G. Optimization by factorial design of copper (II) and toxicity removal using a photocatalytic process with TiO₂ as semiconductor. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, p. 14–19, 2009.

YERUSHALMI, L.; ROCHELEAU, S.; CIMPOIA, R.; SARRAZIN, M.; SUNAHARA, G.; PEISAJOVICH, A.; LECLAIR, G.; GUIOT, S. R. Enhanced biodegradation of petroleum hydrocarbons in contaminated soil. **Bioremediation Journal**, v. 7, p. 37–51, 2003.

YIYU, L.; YONG, L.; BINWEI, X.; WEIQIN, Z. Phenol Oxidation by Combined Cavitation Water Jet and Hydrogen Peroxide. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 4, p. 760–767, 2012.

- YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, n.76, p.182-186, 2012.
- ZAZO, J. A., CASAS, J. A., MOHEDANO, A. F., GILARRANZ, M. A., RODRIGUES, J. J. Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent. **Environmental Science & Technology**, v.39, p.9295–9302, 2005.
- ZAZO, J. A.; CASAS, J. A.; MOHEDANO, A. F.; RODRIGUEZ, J. J. Semicontinuous Fenton oxidation of phenol in aqueous solution. A kinetic study. **Water Research**, v. 43, p 4063-4069, 2009.
- ZHAO LIN, Q. Y.; OLUSHEYI, O. Z.; XIN, T. Isolation and preliminary characterization of a 3-chlorobenzoate degrading bacteria. **Journal of Environmental Sciences**, v.19, p.332–337, 2007
- ZHAO, D.; CHEN, C.; WANG, Y.; JI, H.; MA, W.; ZANG, L.; ZHAO, J. Surface Modification of TiO₂ by Phosphate: Effect on Photo- catalytic Activity and Mechanism Implication. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.112, p.5993–6001, 2008.
- ZHAO, W.; HUANG, X.; LEE, D. Enhanced treatment of coke plant wastewater using an anaerobic-anoxic-oxic membrane bioreactor system. **Separation and purification technology**, v. 66, p.279-286, 2009.
- ZHAO, T. Y.; ZAI, J. T.; ZOU, M.; ZOU, Q.; SU, Y. Z.; WANG, K. X.; QIAN, X. F. Hierarchical Bi₂O₂CO₃ microspheres with improved visible-light-driven photocatalytic activity. **Cryst Eng Comm**, v.13, p. 4010–4017, 2011.
- ZHAO, Z.; ZHOU, Y.; WAN, W.; WANG, F.; ZHANG, Q.; LIN, Y. Nanoporous TiO₂/polyaniline composite films with enhanced photoelectrochemical properties. **Materials Letters**, v.130, p.150–153, 2014.
- ZHANG, X. ; AI, Z. H.; JIA, F. L.; ZHANG, L. Z. Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) nanoplate microspheres. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 747–753, 2008.
- ZHANG, H.; CHOI, H. J.; CANAZO, P.; HUANG, C. P. Multivariate approach to the Fenton process for the treatment of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1306-1312, 2009.
- ZHANG, D.; QIU, R.; SONG, L.; ERIC, B.; MO, Y.; HUANG, X. Role of oxygen active species in the photocatalytic degradation of phenol using polymer sensitized TiO₂ under visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v.163, p.843-847, 2009.

ZHANG, Y., XIN, Q., CONG, Y., WANG, Q., JIANG, B. Application of TiO₂ nanotubes with pulsed plasma for phenol degradation. **Chemical Engineering Journal**, v.215–216, p. 261–268, 2013.

ZHANG, L.; TAN, G.; WEI, S.; REN, H.; XIA, A.; LUO, Y. Microwave hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of TiO₂/BiVO₄ composite photocatalysts. **Ceramics International**, v.39, p.8597–8604, 2013.

ZHANG, Y.; SELVARAJ, R.; SILLANPÄÄ, M.; KIM, Y.; TAI, C-W. The influence of operating parameters on heterogeneous photocatalytic mineralization of phenol over BiPO₄, **Chemical Engineering Journal** (2014), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.028>.

ZHONG, J.; SUN, X.; WANG, C. Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration. **Separation and Purification Technology**, v.32, n.1–3, p.93–98, 2003.

ZHONG, W.; WANG, D.; XU, X. Phenol removal efficiencies of sewage treatment processes and ecological risks associated with phenols in effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v.217-218, p. 286-292, 2012.

ZHONG, J.; ZHAO, W.; LAN, L.; WANG, J. Hydrothermal synthesis and luminescence properties of Eu³⁺ and Sm³⁺ codoped BiPO₄. **Journal of Rare Earths**, v.2, p.1-7, 2014.

ZHOU, J.; TAKEUCHI, M.; RAY, A. K.; ANPO, M.; ZHAO, X. S. Enhancement of photocatalytic activity of P25 TiO₂ by vanadium-ion implantation under visible light irradiation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.311, p.497–501, 2007.

ZHU, C. Q.; LU, B. G.; SU, Q.; XIE, E. Q.; LAN, W. A simple method for the preparation of hollow ZnO nanospheres for use as a high performance photocatalyst. **Nanoscale**, v. 4, p. 3060–3064, 2012.

APÊNDICE A

Áreas medidas dos picos cromatográficos dos respectivos compostos aromáticos e ácidos orgânicos

Tabela A1: Valores das áreas obtidas para as sete curvas em oito diferentes concentrações (curva de 2 a 50 mg·L⁻¹) para o Fenol.

Concen- tração (mg.L ⁻¹)	Área Análise 1	Área Análise 2	Área Análise 3	Área Análise 4	Área Análise 5	Área Análise 6	Área Análise 7
2	44200	44023	43474	42084	43642	44378	43148
4	62997	61626	62292	62146	62315	64758	64377
6	113762	115870	110814	110783	110686	115244	115244
8	130739	131174	134061	132640	133814	139927	139647
10	148608	144519	148964	148403	148401	145170	146074
20	286058	284155	288971	288162	294868	284768	285094
30	493537	494722	495822	492417	494030	511062	513211
50	764996	782812	802594	796993	796703	808655	809877

Tabela A2: Valores das áreas obtidas para as sete curvas em oito diferentes concentrações (curva de 50 a 200 mg.L⁻¹) para o Fenol.

Concen- tração (mg.L ⁻¹)	Área Análise 1	Área Análise 2	Área Análise 3	Área Análise 4	Área Análise 5	Área Análise 6	Área Análise 7
50	853874	848968	849908	857171	858921	860909	822078
70	1196935	1187754	1184997	1188756	1193377	1193004	1182076
80	1345854	1338616	1331743	1349248	1349248	1356477	1308979
100	1674340	1672047	1664069	1698253	1697870	1709798	1626164
120	1985174	1969454	1966735	1927132	1919877	2020924	1927085
140	2291642	2285583	2289913	2222339	2224368	2233105	2234069
160	2625585	2650021	2653094	2575465	2567059	2558245	2568567
200	3264511	3292502	3292501	3173816	3174200	3194370	3172897

Tabela A3: Valores das áreas obtidas para as sete curvas em oito diferentes concentrações (curva de 2 a 50 mg.L⁻¹) para a Hidroquinona.

Concen- tração (mg.L ⁻¹)	Área Análise 1	Área Análise 2	Área Análise 3	Área Análise 4	Área Análise 5	Área Análise 6	Área Análise 7
2	50805	55747	50157	48229	54122	53224	51175
4	67644	68233	67464	68357	71066	67312	69295
6	129339	123469	108558	123483	120429	127739	117490
8	140332	140807	134491	129692	150466	134441	138216
10	160345	132956	139527	151123	160222	162324	155672
20	322799	252507	285247	318121	307990	327456	303786
30	514797	456009	456749	480635	501851	523561	479745
50	810923	810732	757660	863976	796130	820779	805922

Tabela A4: Valores das áreas obtidas para as sete curvas em oito diferentes concentrações (curva de 50 a 200 mg.L⁻¹) para a Hidroquinona.

Concen- tração (mg.L ⁻¹)	Área Análise 1	Área Análise 2	Área Análise 3	Área Análise 4	Área Análise 5	Área Análise 6	Área Análise 7
50	833570	767301	835038	829288	814986	804807	799918
70	1154337	965503	1207847	1302224	1053226	1215195	1055655
80	1308413	1165532	1127574	1151251	1248692	1325741	1254530
100	1599011	1416922	1535519	1533026	1475706	1608134	1601212
120	1949344	1720107	1861052	2084328	2027502	1854053	1902840
140	2249146	2245757	1950865	2111039	2049152	2167465	2186814
160	2576418	2827286	2186557	2399394	2556689	2488899	2735761
200	3113841	2653451	2639122	2445740	3233267	3250158	3220498

Tabela A5: Valores das áreas obtidas para as sete curvas em oito diferentes concentrações (curva de 2 a 50 mg.L⁻¹) para o Resorcinol

Concen- tração (mg.L ⁻¹)	Área Análise 1	Área Análise 2	Área Análise 3	Área Análise 4	Área Análise 5	Área Análise 6	Área Análise 7
2	32082	32370	33538	33474	32499	33663	32832
4	44566	45003	45348	45712	44926	45285	44398
6	75959	78944	78569	77286	78811	77812	77812
8	86323	88098	87343	86729	85398	85872	85398
10	96614	95576	95407	94017	94183	92111	92831
20	186090	187035	186125	186481	184954	182873	182211
30	274051	271644	269496	268399	278736	276903	277622
50	428540	439329	436654	435829	441542	435784	434063

Tabela A6: Valores das áreas obtidas para as sete curvas em oito diferentes concentrações (curva de 50 a 200 mg.L⁻¹) para a Resorcinol.

Concen- tração (mg.L ⁻¹)	Área Análise 1	Área Análise 2	Área Análise 3	Área Análise 4	Área Análise 5	Área Análise 6	Área Análise 7
50	443887	429166	421230	418586	436793	432907	431436
70	572981	582330	574616	580509	587980	584101	581031
80	645494	671475	659599	666320	655490	653189	652991
100	887207	897362	895417	895150	892598	895459	893495
120	959906	972775	968866	967442	979377	971805	969639
140	1099979	1137929	1138998	1136401	1128009	1121330	1121441
160	1188567	1264783	1255744	1256501	1232442	1238067	1236239
200	1498739	1546689	1539279	1535322	1513995	1513995	1524480

Tabela A7: Valores das áreas obtidas para as sete curvas em oito diferentes concentrações (curva de 2 a 50 mg.L⁻¹) para o P-Benzoquinona.

Concen- tração (mg.L ⁻¹)	Área Análise 1	Área Análise 2	Área Análise 3	Área Análise 4	Área Análise 5	Área Análise 6	Área Análise 7
2	126429	124883	130777	123622	138747	139504	136885
4	168273	173187	171526	160113	197733	2078192	200240
6	300213	296787	297158	306695	294522	299209	299209
10	337488	372167	347077	353220	390514	391685	301390
20	760519	764532	764555	751270	1097925	1083368	1092526
30	1258284	1353128	1210323	1211403	1357991	1301955	1392893
50	2005099	2007368	1931945	2075986	2060455	2024444	2255673

Tabela A8: Valores das áreas obtidas para as sete curvas em oito diferentes concentrações (curva de 50 a 200 mg.L⁻¹) para o P-Benzoquinona.

Concen- tração (mg.L ⁻¹)	Área Análise 1	Área Análise 2	Área Análise 3	Área Análise 4	Área Análise 5	Área Análise 6	Área Análise 7
50	2017980	2140006	2096230	2017704	2213320	2252790	2232861
70	2987012	2997388	2856220	3107428	3229788	3957348	3874546
80	3486986	3615528	3422716	3422716	4585369	4512315	4582970
100	4559178	4801210	4679162	4439195	5918860	5539965	5836143
140	6564252	6660700	6651749	6380309	8744004	8546132	8354648
160	7612848	7376882	7499650	7962014	9728823	9536665	9678004
200	9663691	9920396	9633054	9437624	11949994	11949993	11707826

Tabela A9: Valores das áreas obtidas para as sete curvas em oito diferentes concentrações (curva de 2 a 50 mg.L⁻¹) para o Catecol

Concen- tração (mg.L ⁻¹)	Área Análise 1	Área Análise 2	Área Análise 3	Área Análise 4	Área Análise 5	Área Análise 6	Área Análise 7
2	73005	72895	75193	76237	75763	76014	76025
4	98133	97862	99561	99110	99253	99374	98869
6	180829	182501	190380	190286	189657	189020	189020
8	206358	206000	210310	210146	209773	209083	209599
10	217411	217494	214433	213396	214105	211808	222783
20	489441	469188	487911	488529	488885	483739	483377
30	777132	775321	779284	773695	774298	773325	773894
50	1199784	1224632	1258291	1253483	1253143	1256706	1255763

Tabela A10: Valores das áreas obtidas para as sete curvas em oito diferentes concentrações (curva de 50 a 200 mg.L⁻¹) para a Catecol.

Concen- tração (mg.L ⁻¹)	Área Análise 1	Área Análise 2	Área Análise 3	Área Análise 4	Área Análise 5	Área Análise 6	Área Análise 7
50	1254803	1256995	1256219	1260025	1251993	1254311	1257842
70	1752017	1757090	1757862	1762729	1753075	1753530	1755431
80	2010783	2008819	2008819	1994748	1998346	1998316	2012190
100	2552939	2537570	2540407	2532951	2536252	2535930	2551822
120	2997198	3114650	3114650	3142796	3063142	3043529	3013512
140	3606640	3604665	3606640	3479904	3464159	3604475	3482278
160	4019688	4034579	4041933	3958901	4013611	3990115	4025239
200	5071737	4949706	4948343	4885944	4921101	4921101	5017362

Tabela A11: Valores das áreas obtidas para as sete curvas em oito diferentes concentrações (curva de 2 a 50 mg.L⁻¹) para o Ácido Oxálico.

Concen- tração (mg.L ⁻¹)	Área Análise 1	Área Análise 2	Área Análise 3	Área Análise 4	Área Análise 5	Área Análise 6	Área Análise 7
2	235420	239274	231101	237949	233807	235265	233461
4	251144	242060	267159	271676	242060	267159	299562
6	388753	394631	390048	381599	391136	390048	370169
8	424850	424121	404033	399843	410000	404033	382598
10	430685	459707	457316	431064	432538	457316	464115
20	586603	560733	623156	642993	618459	622387	640983
30	886651	827964	769147	766415	756229	767337	779939
50	1233667	1193007	1143564	1174685	1143793	1147096	1180206

Tabela A12: Valores das áreas obtidas para as sete curvas em oito diferentes concentrações (curva de 50 a 200 mg.L⁻¹) para o Ácido Oxálico.

Concen- tração (mg.L ⁻¹)	Área Análise 1	Área Análise 2	Área Análise 3	Área Análise 4	Área Análise 5	Área Análise 6	Área Análise 7
50	1232705	1193197	1141335	1172554	1142278	1142080	1177702
70	1627228	1559715	1511232	1576117	1502882	1511258	1556528
80	1644332	1572057	1844751	1878178	1911660	1845241	1955251
100	2118751	2097610	1964489	2000721	2013324	1958480	2014826
120	2347773	2281097	2333392	2352782	2330064	2315061	2351303
140	2757240	2720099	2895575	2956136	2952876	2893928	2935564
160	3146443	3129531	3040712	3056753	3063964	3042570	3028485
200	3736800	3699886	3865877	3974790	3860150	3867130	3897718

Tabela A13: Valores das áreas obtidas para as sete curvas em oito diferentes concentrações (curva de 2 a 50 mg.L⁻¹) para o Ácido acético

Concen- tração (mg.L ⁻¹)	Área Análise 1	Área Análise 2	Área Análise 3	Área Análise 4	Área Análise 5	Área Análise 6	Área Análise 7
2	2639	2776	2761	2768	2598	2754	2752
4	4010	4428	4935	4371	4130	4940	4879
6	8278	6855	7583	6193	7126	6755	7076
8	10268	12439	9921	7590	9186	9072	9048
10	13577	12698	13138	13078	8877	12827	9308
20	28558	25962	25709	25958	22655	22582	22695
30	43311	42857	36374	43721	40533	40574	40431
50	65150	77082	67771	67672	64589	64478	64122

Tabela A14: Valores das áreas obtidas para as sete curvas em oito diferentes concentrações (curva de 50 a 200 mg.L⁻¹) para o Ácido Acético

Concen- tração (mg.L ⁻¹)	Área Análise 1	Área Análise 2	Área Análise 3	Área Análise 4	Área Análise 5	Área Análise 6	Área Análise 7
50	66546	79540	59869	65730	69156	64643	64410
70	92394	106663	83312	94347	95267	90652	93645
80	105722	118008	95220	106263	105428	108990	105435
100	130775	133421	121449	137911	136270	138661	134444
120	155932	147826	145431	167331	166251	164194	167736
140	188095	174390	167121	197286	192151	190720	183644
160	210532	191660	192912	218710	216276	223633	207787
200	255486	239033	237413	274738	269408	276643	254726

Tabela A15: Valores das áreas obtidas para as sete curvas em oito diferentes concentrações (curva de 2 a 50 mg.L⁻¹) para o Ácido Malônico

Concen- tração (mg.L ⁻¹)	Área Análise 1	Área Análise 2	Área Análise 3	Área Análise 4	Área Análise 5	Área Análise 6	Área Análise 7
2	1975	1737	2066	1767	2446	1748	2375
4	7042	5216	8045	5381	5492	5513	5517
6	9304	8851	8732	8748	8650	7969	8018
8	12511	12004	12655	11787	11791	10202	11905
10	15818	14933	15726	14946	15744	15154	15793
20	36303	33035	35930	32927	33786	32932	33690
30	52005	50806	51807	50408	51000	50127	50712
50	87870	85295	87666	85346	82470	83047	82635

Tabela A16: Valores das áreas obtidas para as sete curvas em oito diferentes concentrações (curva de 50 a 200 mg.L⁻¹) para o Ácido Malônico

Concen- tração (mg.L ⁻¹)	Área Análise 1	Área Análise 2	Área Análise 3	Área Análise 4	Área Análise 5	Área Análise 6	Área Análise 7
50	88562	85306	87980	84213	84359	83436	85290
70	118337	120360	113526	118425	119125	117436	119091
80	139880	139682	136490	136188	138455	136398	136648
100	174429	173933	173424	170802	173889	172423	171968
120	205585	205680	204352	203916	205538	204418	204008
140	250296	249247	249901	248832	249206	246654	246438
160	279571	278637	278642	277265	276900	274837	274531
200	347432	345982	346723	345202	348380	350834	347250

Tabela A17: Valores das áreas obtidas para as sete curvas em oito diferentes concentrações (curva de 2 a 50 mg.L⁻¹) para o Ácido Succínico

Concen- tração (mg.L ⁻¹)	Área Análise 1	Área Análise 2	Área Análise 3	Área Análise 4	Área Análise 5	Área Análise 6	Área Análise 7
2	2279	2042	1971	2343	1976	2360	1919
4	4758	4270	4806	4099	4154	3930	4135
6	7268	6007	7099	6127	5998	5894	6870
8	10126	8022	9855	9660	9990	7988	7944
10	12831	10187	11639	11758	10271	10382	11555
20	24308	20125	24253	23305	20209	20112	23202
30	36669	29695	36741	35342	29720	29559	36522
50	62121	62058	60203	61035	60983	61463	60102

Tabela A18: Valores das áreas obtidas para as sete curvas em oito diferentes concentrações (curva de 50 a 200 mg.L⁻¹) para o Ácido Succínico

Concen- tração (mg.L ⁻¹)	Área Análise 1	Área Análise 2	Área Análise 3	Área Análise 4	Área Análise 5	Área Análise 6	Área Análise 7
50	62110	60871	60125	61038	60191	62022	61139
70	87113	73441	86200	86171	72686	86096	86179
80	98834	81057	98652	98379	75706	98428	98452
100	123051	108863	123940	123359	114388	123872	123272
120	147214	141057	147198	146835	142284	147245	146660
140	172320	158326	173110	173017	163249	173328	162106
160	196512	181437	198419	194817	193742	198967	193369
200	243421	235111	244650	244982	242249	244802	241933

Tabela A19: Valores das áreas obtidas para as sete curvas em oito diferentes concentrações (curva de 2 a 50 mg.L⁻¹) para o Ácido Maléico

Concen- tração (mg.L ⁻¹)	Área Análise 1	Área Análise 2	Área Análise 3	Área Análise 4	Área Análise 5	Área Análise 6	Área Análise 7
2	331469	343979	365386	362698	334618	359975	332399
4	656095	653459	655527	679413	666239	650871	649005
6	997520	998362	1021643	1028988	1025090	1005681	984932
8	1331513	1342172	1350209	1366196	1307664	1336558	1277510
10	1694738	1706599	1721886	1728021	1582007	1696730	1493103
20	3386320	3411782	3545619	3469626	3391195	3433930	3184987
30	4977021	4991694	4999654	5033406	5060466	5007400	4918409
50	8124612	8104991	8115857	8104951	7892350	8145768	8196189

Tabela A20: Valores das áreas obtidas para as sete curvas em oito diferentes concentrações (curva de 50 a 200 mg.L⁻¹) para o Ácido Maléico

Concen- tração (mg.L ⁻¹)	Área Análise 1	Área Análise 2	Área Análise 3	Área Análise 4	Área Análise 5	Área Análise 6	Área Análise 7
50	8107711	8085426	8250883	8182245	8184251	8206656	8180884
70	11377289	11381431	11552187	11518003	11277439	11480654	11420756
80	12777865	12903767	12905444	12874934	12658591	12866782	12264805
100	15950329	16109913	16125348	16074527	16098755	16004075	15990582
120	19452941	20389646	19314546	19270542	19900761	19089382	19417957
140	22068572	22177517	22337281	22279926	22250020	22032328	21973823
160	25072567	25142987	25214146	27549789	25237141	25281910	23805289
200	31618140	31728119	31969592	31823382	31119912	31867936	30539983

Tabela A21: Valores das áreas obtidas para as sete curvas em oito diferentes concentrações (curva de 2 a 50 mg.L⁻¹) para o Ácido Fumárico

Concen- tração (mg.L ⁻¹)	Área Análise 1	Área Análise 2	Área Análise 3	Área Análise 4	Área Análise 5	Área Análise 6	Área Análise 7
2	417037	431157	439119,2	441124,9	413024,3	441824,6	419195
4	823760	813379,4	803972	834458,6	820898	815804	810953,6
6	1257321	1254081	1267399	1279972	1274664	1259112	1232863
8	1684866	1672301	1682810	1699884	1632418	1674137	1597890
10	2127868	2142587	2151963	2157272	1977499	2121231	1985531
20	4267777	4292739	4451727	4350868	4254737	4298803	4233150
30	6268858	6280071	6286969	6314211	6352122	6259074	6181482
50	10190298	10148370	10288924	10228216	9974646	10288192	10289461

Tabela A22: Valores das áreas obtidas para as sete curvas em oito diferentes concentrações (curva de 50 a 200 mg.L⁻¹) para o Ácido Fumárico

Concen- tração (mg.L ⁻¹)	Área Análise 1	Área Análise 2	Área Análise 3	Área Análise 4	Área Análise 5	Área Análise 6	Área Análise 7
50	10108513	10065139	10374243	10176019	10240668	10240290	10274417
70	14279094	14212361	14602341	14525335	14163784	14380783	14325761
80	15929655	16058437	16290245	16282149	16029617	16119854	15963413
100	19869286	20044367	20349886	20345033	20216226	20112710	19926779
120	24317182	24457063	24359613	24367540	23911613	24066126	24327000
140	27611497	27798360	28137361	28152848	25252847	28279282	25872926
160	31469251	31535200	31910511	31725690	31751400	31679218	30969580
200	39702039	39859111	40408733	40298718	39102290	40012831	38452402

APÊNDICE B

Curvas analíticas dos compostos aromáticos e ácidos orgânicos.

Figura B1: Representação gráfica da linearidade para os cinco compostos aromáticos na faixa de trabalho compreendida entre 2 a 50 mg.L⁻¹.

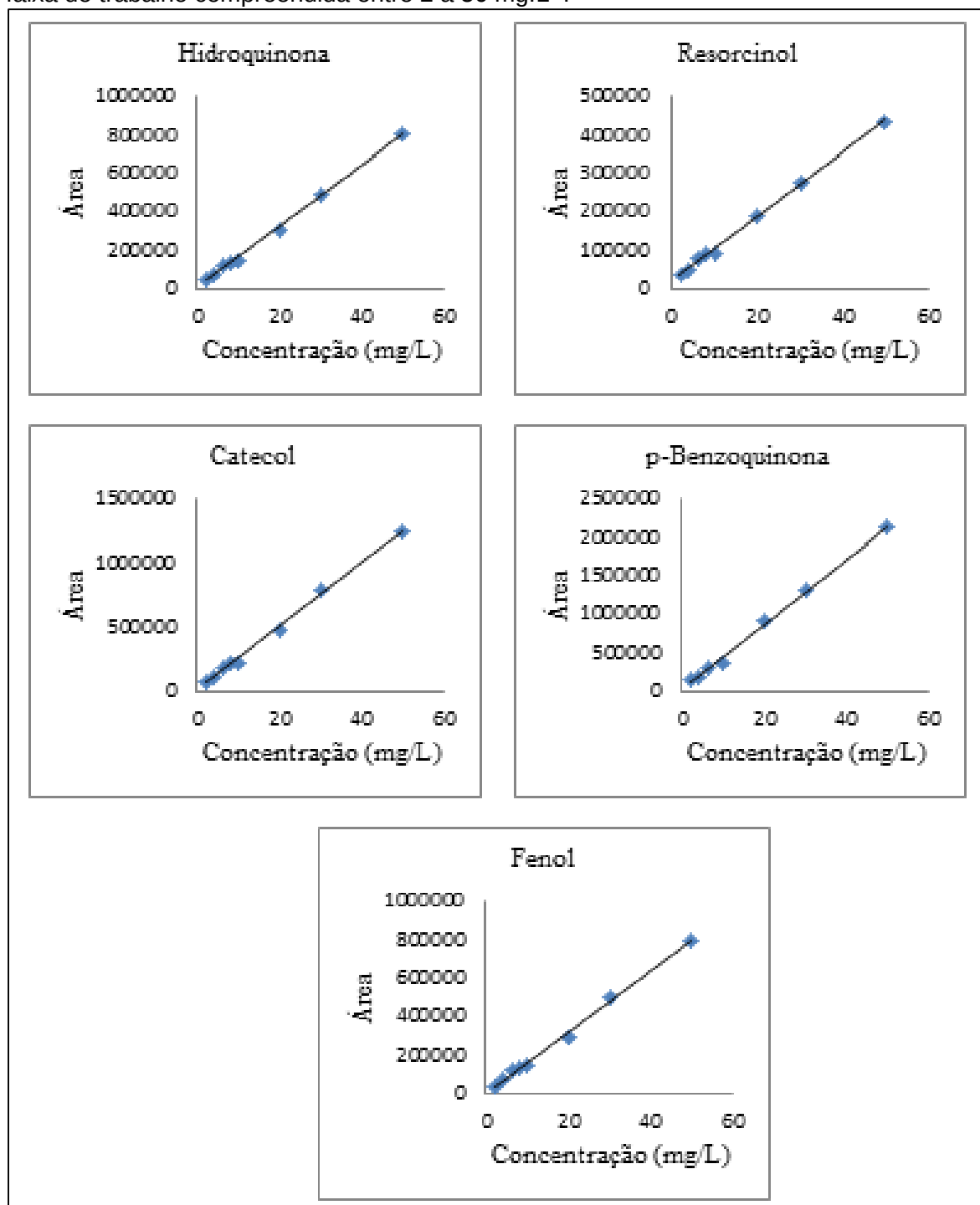


Figura B2: Representação gráfica da linearidade para os cinco compostos aromáticos na faixa de trabalho compreendida entre 50 a 200 mg.L⁻¹.

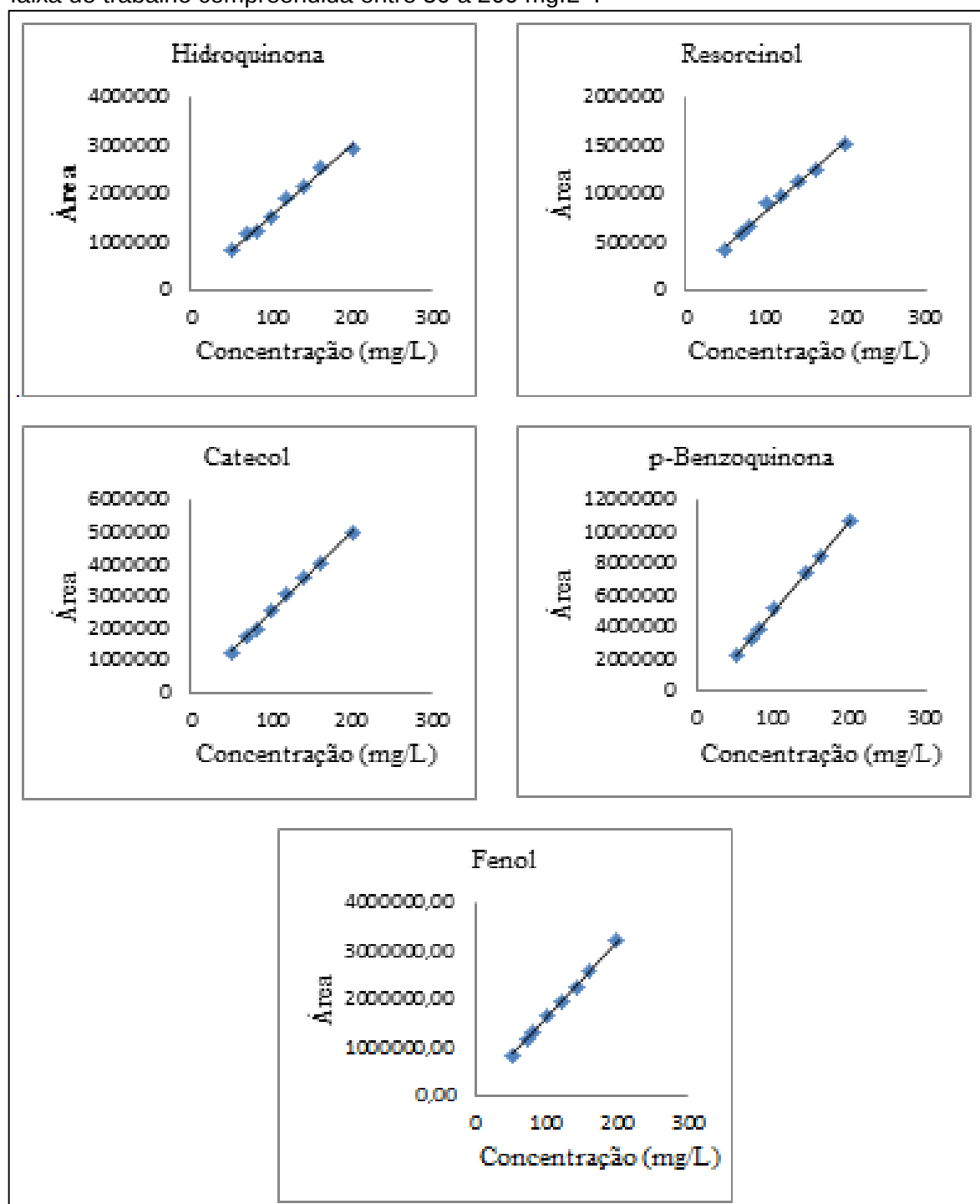


Figura B3: Representação gráfica da linearidade para os seis ácidos orgânicos na faixa de trabalho compreendida entre 2 a 50 mg.L⁻¹.

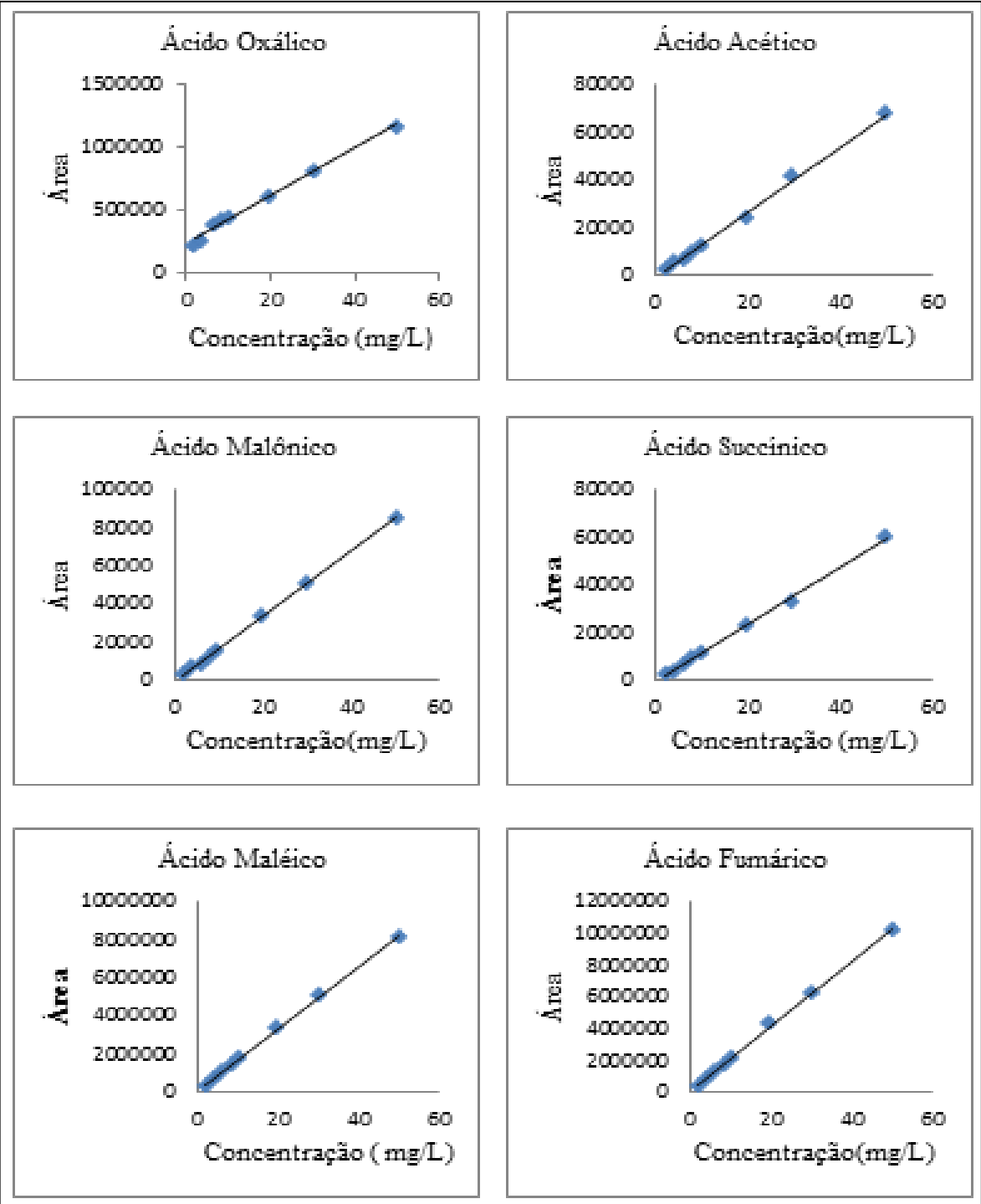
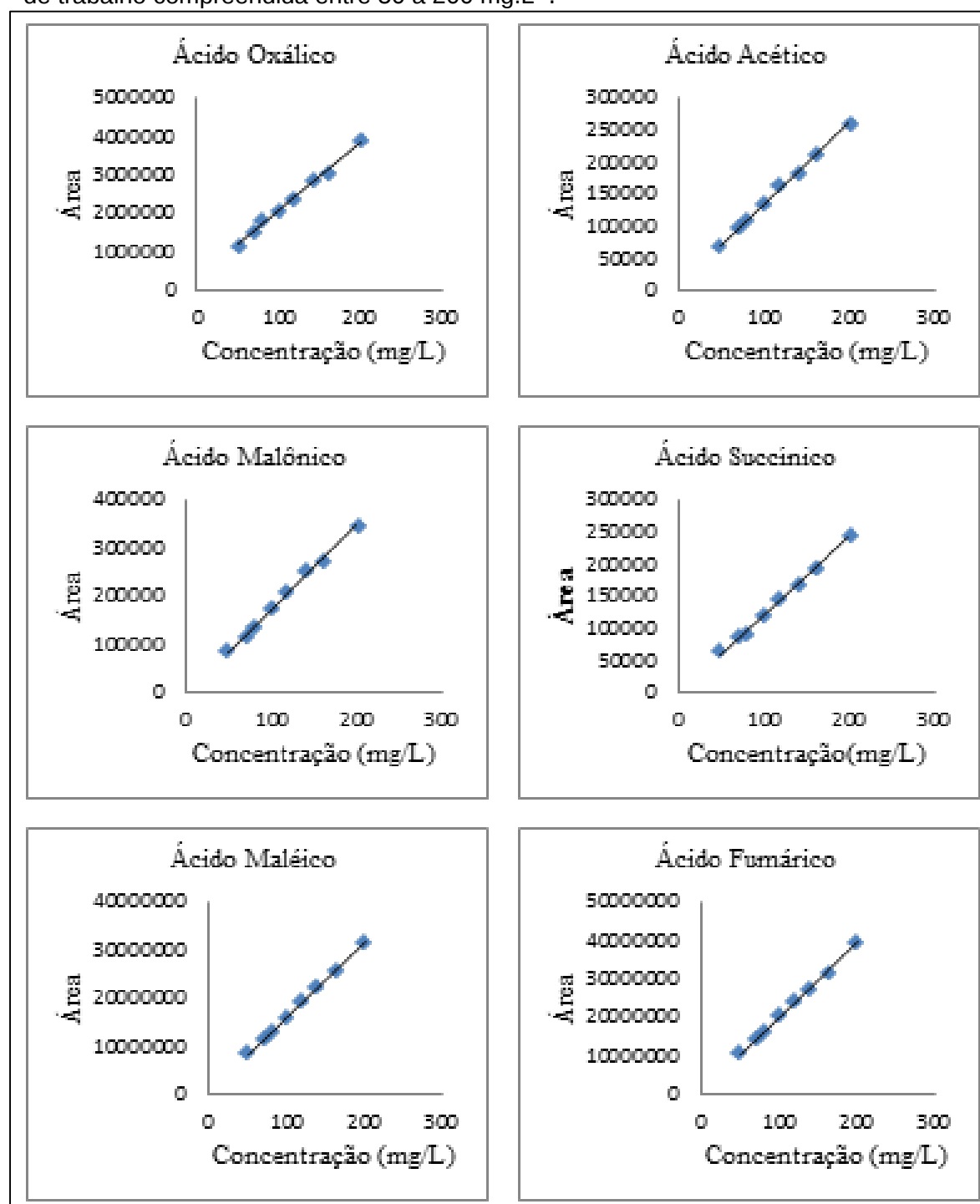


Figura B4: Representação gráfica da linearidade para os seis ácidos orgânicos na faixa de trabalho compreendida entre 50 a 200 mg.L⁻¹.



APÊNDICE C

Fotos das etapas do sistema de tratamento da indústria de abrasivos revestidos da Saint Gobain.

Figura 1C: Estação elevatória II



Figura 2C: Canaletas



Figura 3C: Decantador primário



Figura 4C: Tanque de homogeneização



Figura 5C: Sistema de flotação



Figura 6C: Sistema de flotação



Figura 7C:Tanque de lodo físico-químico



Figura 8C:Estação elevatória I



Figura 9C:Tanque de equalização



Figura 10C: Tanque de aeração



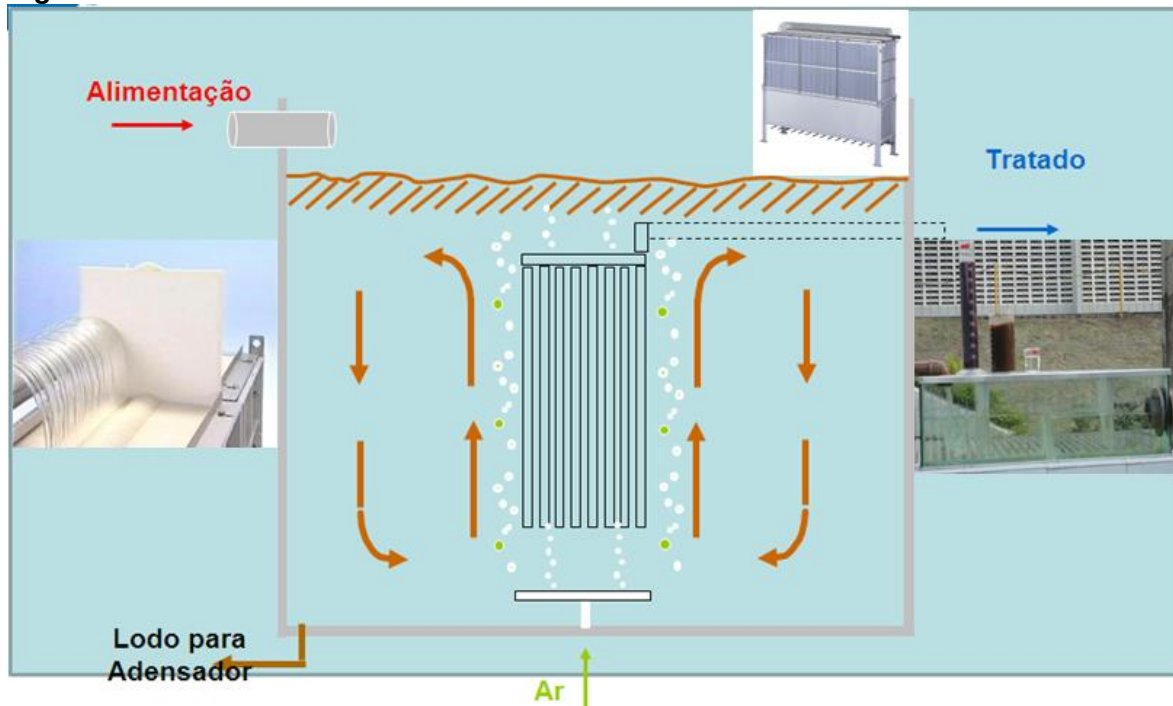
Figura 11C: Decantador secundário



Figura 12C:Estação elevatória III



Figura 13C: Tratamento Membrana



APÊNDICE D – Modelagem Cinética

Balanço de Massa sobre A:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_3 + k_1)C_A \quad (1)$$

Balanço de Massa sobre B:

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1C_A - k_2C_B \quad (2)$$

Sabendo-se que em $t = 0$,

$$C_A = C_{A0} = 1 \text{ e que } C_B = C_{B0} = 0. \quad (3)$$

Com base nas condições descritas em 3, a equação 1 fica:

$$\begin{aligned} -\frac{dC_A}{dt} &= (k_3 + k_1)dt \rightarrow \int_{C_{A0}}^{C_A} -\frac{dC_A}{C_A} = (k_3 + k_1) \int_0^t dt \\ -\ln \frac{C_A}{C_{A0}} &= (k_3 + k_1)t \rightarrow \frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-(k_3+k_1)t} \\ C_A &= e^{-(k_3+k_1)t} \end{aligned} \quad (4)$$

Aplicando-se as condições apresentadas em 3 na Equação 2, pode-se escrever

$$\frac{dC_B}{dt} + k_2C_B = k_1C_A = k_2e^{-(k_3+k_1)t} \quad (5)$$

Seja a equação homogênea:

$$\frac{dC_B}{dt} + k_2C_B = 0 \quad (6)$$

É possível encontrar a expressão para C_B

$$\begin{aligned} \frac{dC_B}{C_B} &= -k_2dt \rightarrow \ln C_B = -k_2t + k \\ C_B &= C_1e^{-k_2t} \end{aligned} \quad (7)$$

Logo, a equação 5 fica:

$$\begin{aligned} -k_2C_1e^{-k_2t} + C_1'e^{-k_2t} + k_2C_1e^{k_2t} &= k_1e^{-(k_3+k_1)t} \\ C_1'e^{-k_2t} &= k_1e^{-(k_3+k_1)t} \rightarrow C_1' = k_1e^{-(k_3+k_1-k_2)t} + C \end{aligned} \quad (8)$$

Do mesmo modo é possível reescrever a equação 7:

$$C_B = C_1e^{-k_2t} = \left(-\frac{k_1}{k_3+k_1-k_2} e^{-(k_3+k_1-k_2)t} + C \right) e^{-k_2t}$$

$$C_B = C e^{-k_2 t} - \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-(k_3 + k_1)t} \quad (9)$$

Segundo a condição descrita pela equação A-B.3 e substituindo em A-B.9 pode-se encontrar o valor de C.

$$0 = C - \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} \rightarrow C = \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} \quad (10)$$

Sendo Assim, a expressão de C_B fica:

$$\begin{aligned} C_B &= \left(\frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} - \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-(k_3 + k_1 - k_2)t} \right) e^{-k_2 t} \\ C_B &= \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-k_2 t} - \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-(k_3 + k_1)t} \\ C_B &= \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-(k_3 + k_1)t}) \end{aligned} \quad (11)$$

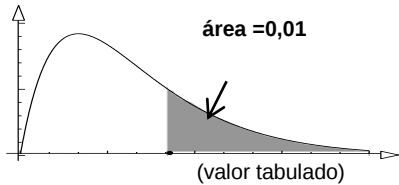
Conforme descrito no texto $C_r = C_A + C_B$, então tem-se:

$$\begin{aligned} C_r &= e^{-(k_3 + k_1)t} + \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-k_2 t} - \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-(k_3 + k_1)t} \\ C_r &= \left(1 - \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} \right) e^{-(k_3 + k_1)t} + \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-k_2 t} \end{aligned} \quad (12)$$

Logo, pode-se obter a expressão final para C_r .

$$C_r = \frac{k_3 - k_2}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-(k_3 + k_1)t} + \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-k_2 t} = \frac{[COT]}{[COT_0]} \quad (13)$$

TABELA VI Distribuição
F de Snedecor
 $\alpha = 0,05$



gl denom.	graus de liberdade no numerador									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54	241,88
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16
35	4,12	3,27	2,87	2,64	2,49	2,37	2,29	2,22	2,16	2,11
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08
45	4,06	3,20	2,81	2,58	2,42	2,31	2,22	2,15	2,10	2,05
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,20	2,13	2,07	2,03
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,31	2,19	2,10	2,03	1,97	1,93