

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**THIAGO ATSUSHI TAKASHINA**

**TRATAMENTO DA ÁGUA ÁCIDA RETIFICADA UTILIZANDO PROCESSOS  
OXIDATIVOS AVANÇADOS**

**CURITIBA  
2013**

**THIAGO ATSUSHI TAKASHINA**

**TRATAMENTO DA ÁGUA ÁCIDA RETIFICADA UTILIZANDO PROCESSOS  
OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Defesa submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Luciana Igarashi Mafra  
Co-orientadora: Mônica Beatriz Kolicheski

**CURITIBA  
2013**

THIAGO ATSUSHI TAKASHINA

**TRATAMENTO DA ÁGUA ÁCIDA UTILIZANDO PROCESSOS  
OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientadora:   
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. LUCIANA IGARASHI MAFRA  
Setor de Tecnologia, UFPR

  
Prof. Dr. PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA  
Setor de Ciências Exatas, UFPR

  
Prof. Dr. FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL  
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 14 de março de 2013.

Takashina, Thiago Atsushi

Tratamento da água ácida retificada utilizando processos oxidativos avançados / Thiago Atsushi Takashina. – Curitiba, 2013.

74 f. : il.; graf., tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Luciana Igarashi Mafra

Coorientadora: Mônica Beatriz Kolicheski

1. Águas residuais -- Purificação -- Oxidação. I. Mafra, Luciana Igarashi. II. Kolicheski, Mônica Beatriz. III. Título.

CDD 628.162

## DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais, Luzia e Valdemar.

Dedico também este trabalho a minha *batchan* Fumie Takashina, em toda sua vida foi uma guerreira e uma pessoa a frente de seu tempo. Minha admiração é que ela nunca se queixou de dor e sempre foi uma pessoa apaziguadora. Lutou até o último minuto de sua vida.

Dedico também este trabalho a tia Leiko. Pela sua dedicação em cuidar de seus irmãos e nos últimos anos, em especial da *batchan*.

## AGRADECIMENTO

Agradecer primeiramente a Deus pelo dom da vida e estar presente em todos os momentos.

Aos meus pais, Luzia e Valdemar por serem o meu alicerce e terem me apoiado nesta caminhada.

A minha orientadora, professora Luciana Igarashi Mafra por acreditar no meu trabalho, pela paciência, dedicação e empenho em propiciar condições de trabalhos. A minha co-orientadora, professora Mônica Beatriz Kolicheski, pelo contato do Sr. Marcos Pampuch, engenheiro da Petrobras, que nos cedeu o efluente para a realização deste trabalho.

Ao prof. Patrício Peralta Zamora, pela participação nas bancas de qualificação e de defesa. Ao prof. Marco Tadeu Grassi, pela participação na banca de qualificação. Ao prof. Fernando Voll por ter auxiliado na modelagem e participação na banca de defesa do mestrado.

A Universidade Federal do Paraná, uma jovem senhora centenária. Considero-a como minha segunda casa.

Ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Alimentos sob coordenação das professoras Rosemary e Agnes. Em especial, ao secretário Paulo Roberto Krainski, sempre prestativo.

Ao Grupo Latos, coordenados pelos professores Mafra e Luciana, por terem acreditado no meu potencial e ter dado suporte. Aos amigos, Aline, Anderson, Caroline, Cíntia, Danielle, Érika, Heron, João, Lizandra, Paola, Priscilla, Regina, Sheila, pela amizade e companheirismo.

Aos colegas do PPGEAL, por terem proporcionado trocas de conhecimento e experiências.

Aos colegas do PPGEQ, Alexis, Gisele, Larissa, Luis pelas conversas pelos corredores, ou a caminho do RU. A secretária Cintya Kuznharski, pelas dicas.

Aos colegas do LABEAM, Monica, Natália, Patrícia, Stephanie, Tamires pelo uso do analisador de TOC e pelas trocas de figurinhas entre os laboratórios.

Por fim, a todos que de certa forma, contribuíram para desenvolvimento deste trabalho, muito obrigado!

## RESUMO

A água é um elemento muito importante para o funcionamento das indústrias químicas e petroquímicas. No caso da indústria de refino do petróleo esta utiliza uma série de processos físicos e químicos que fazem uso intensivo de água, conseqüentemente o volume de efluente gerado nas mesmas é significativo. Além disso, este efluente é extremamente complexo e de composição variável. Uma das correntes com elevado volume de efluente é a água ácida retificada. Este trabalho teve como objetivo avaliar a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton ao tratamento de água ácida retificada. Experimentos para o processo Fenton e foto-Fenton foram conduzidos por um reator de bancada, operados em batelada com e sem utilização da radiação UV, conduzido à temperatura ambiente ( $T = 20^{\circ} \text{C}$ ). Em relação à degradação de fenóis, o processo Fenton apresentou concentrações entre  $13 \text{ mg L}^{-1}$  a  $33 \text{ mg L}^{-1}$  e o processo foto-Fenton, apresentou concentrações entre  $6 \text{ mg L}^{-1}$  –  $17 \text{ mg L}^{-1}$ . O modelo matemático de Chan *et al.* (2003) se ajustou bem aos dados experimentais de degradação de fenóis totais e o modelo cinético proposto por Heredia *et al.* (2001) indicou que, a constante cinética de oxidação de fenóis totais apresenta uma ordem de grandeza de  $10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . O modelo de cinética simplificada indicou que a cinética de formação e consumo de reagentes investigadas são de primeira ordem ou de pseudo-primeira ordem. O teste de fitotoxicidade utilizando sementes de alface (*Lactuca sativa*) comprovou que a toxicidade da água ácida foi reduzida após este efluente passar por tratamento com o reagente Fenton por 60 minutos.

Palavras-Chaves: Água ácida retificada. Processos oxidativos avançados. Processo Fenton. Processo Foto-Fenton. Fitotoxicidade.

## ABSTRACT

Water is a very important element for the functioning of the chemical and petrochemical industries. In the case of the petroleum refining industry that uses a series of physical and chemical processes that make intensive use of water, the volume of effluent is significant. In addition, this effluent is extremely complex and its composition is variable. One of the currents with a high volume of effluent is the sour water. The objective of this work was to evaluate the application of Fenton and photo-Fenton treatment of sour water. Experiments of Fenton and photo-Fenton process were conducted by a batch reactor operated with and without UV radiation, conducted at 20 ° C. Regarding the degradation of phenols, Fenton process showed concentrations between 13 mg L<sup>-1</sup> to 33 mg L<sup>-1</sup> and the photo-Fenton process, showed concentrations ranging from 6 mg L<sup>-1</sup> to 17 mg L<sup>-1</sup>. The mathematical model of Chan *et al.* (2003) fitted well to the experimental data for degradation of phenols and the kinetic model proposed by Heredia *et al.* (2001) showed that the rate constant for oxidation of phenols has an order of magnitude of 10<sup>6</sup> L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. The simplified kinetic model indicated that the formation and consumption of reagents studied was first order or pseudo-first order. The phytotoxicity test using lettuce seeds (*Lactuca sativa*) showed that the toxicity of the sour water was reduced after its treatment with Fenton's reagent for 60 minutes.

Key-Words: Sour water. Advanced Oxidative Process. Fenton Process. Photo-Fenton Process. Phytotoxicity.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
3.1 CONSUMO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA .....	4
3.2 EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO .....	5
3.2.1 Água Ácida Retificada.....	5
3.2.2 Compostos Fenólicos .....	9
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	10
3.3.1 Processo Fenton.....	12
3.3.2 Processo foto-Fenton.....	14
3.4 VARIÁVEIS DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON.....	16
3.4.1 Concentração de ferro inicial .....	16
3.4.2 Concentração de peróxido de hidrogênio inicial .....	17
3.4.3 pH .....	17
3.4.4 Temperatura .....	18
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>19</b>
4.1 EFLUENTE .....	19
4.2 PROCESSO FENTON .....	19
4.3 PROCESSO FOTO-FENTON .....	20
4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA PROCESSO FENTON .....	21
4.5 METODOLOGIA ANALÍTICA.....	22
4.5.1 Carbono Orgânico Dissolvido (COD).....	22
4.5.2 Determinação de Fenóis Totais .....	23
4.5.3 Determinação do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual .....	23
4.5.4 Determinação de Fe (II) e Fe (III).....	23

4.6 ESTUDOS CINÉTICOS APLICADOS PARA PROCESSO FENTON .....	24
4.6.1 Cálculo do percentual da degradação de fenóis totais .....	24
4.6.2 Modelo matemático de Chan <i>et al.</i> (2003) .....	25
4.6.3 Modelo Cinético proposto por Heredia <i>et al.</i> (2001).....	26
4.6.4 Modelo de Cinética Simplificada .....	27
4.7 TESTE DE TOXICIDADE.....	28
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>31</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE .....	31
5.2 PROCESSO FENTON .....	32
5.3 PROCESSO FOTO-FENTON .....	35
5.4 COMPARAÇÃO ENTRE O PROCESSO FENTON E FOTO-FENTON .....	38
5.5 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> E FeSO <sub>4</sub> NA DEGRADAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS NO PROCESSO FENTON.....	38
5.5.1 Efeito das concentrações iniciais de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> na degradação de fenóis totais .....	39
5.5.2 Verificação de um modelo empírico para a degradação de fenóis totais em função das concentrações iniciais dos reagentes (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> ). .....	40
5.5.3 Cálculo dos valores de percentagem de degradação de fenóis totais pelo modelo e seus desvios relativos .....	44
5.6 MODELAGEM PARA PROCESSO FENTON .....	45
5.6.1 Modelo Matemático de Chan <i>et al.</i> (2003) para Degradação de Fenóis Totais .....	45
5.6.2 Modelo cinético proposto por Heredia <i>et al.</i> (2001) .....	50
5.6.3 Modelo de Cinética Simplificada .....	53
5.7 FITOTOXICIDADE .....	57
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>67</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>68</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>75</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DE UMA UNIDADE RETIFICADORA DE ÁGUA ÁCIDA. ....	7
FIGURA 2 – REATOR FOTO-FENTON. ....	20
FIGURA 3 – MONITORAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE $\text{Fe}^{2+}$ (a), $\text{Fe}^{3+}$ (b), $\text{H}_2\text{O}_2$ (c), fenóis totais (d), pH (e) PARA O PROCESSO FENTON UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES INICIAIS DOS REAGENTES ■ ( $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2 \text{ g L}^{-1}$ , $C_{\text{Fe}^{2+}} = 73,7 \text{ mg L}^{-1}$ ); ● ( $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 4 \text{ g L}^{-1}$ , $C_{\text{Fe}^{2+}} = 147 \text{ mg L}^{-1}$ ); ▲ ( $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6 \text{ g L}^{-1}$ , $C_{\text{FeSO}_4} = 221 \text{ mg L}^{-1}$ ). ....	33
FIGURA 4 – MONITORAMENTO DA CONCENTRAÇÃO $\text{Fe}^{2+}$ (a), $\text{Fe}^{3+}$ (b), $\text{H}_2\text{O}_2$ (c), FENÓIS TOTAIS (d) E pH (e) PARA PROCESSO FOTO-FENTON ▼ ( $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2 \text{ g L}^{-1}$ , $C_{\text{Fe}^{2+}} = 73,7 \text{ mg L}^{-1}$ ), ◆ ( $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 4 \text{ g L}^{-1}$ , $C_{\text{Fe}^{2+}} = 147 \text{ mg L}^{-1}$ ); ◀ ( $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6 \text{ g L}^{-1}$ , $C_{\text{Fe}^{2+}} = 221 \text{ mg L}^{-1}$ ). ....	36
FIGURA 5 – EFEITOS PRINCIPAIS E DE INTERAÇÕES DAS VARIÁVEIS DO PLANEJAMENTO COMPLETO $2^2$ AO LONGO DA REAÇÃO FENTON. ....	40
FIGURA 6 – VALORES OBSERVADOS VERSUS PREDITOS PARA DEGRADAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS PARA PROCESSO FENTON. ....	42
FIGURA 7 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA DEGRADAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES INICIAIS DOS REAGENTES ( $\text{H}_2\text{O}_2$ E $\text{Fe}^{2+}$ ) (a) E CURVA DE CONTORNO PARA DEGRADAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES INICIAIS DOS REAGENTES ( $\text{H}_2\text{O}_2$ E $\text{Fe}^{2+}$ ). ....	43
FIGURA 8 - MODELAGEM DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS FENÓIS TOTAIS DO PROCESSO FENTON UTILIZANDO O MODELO MATEMÁTICO DE CHAN (2003). FENTON (■ $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2 \text{ g L}^{-1}$ ; $C_{\text{Fe}^{2+}} = 73,7 \text{ mg L}^{-1}$ ; ● $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 4 \text{ g L}^{-1}$ ; $C_{\text{Fe}^{2+}} = 147 \text{ mg L}^{-1}$ ; ▲ $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6 \text{ g L}^{-1}$ ; $C_{\text{Fe}^{2+}} = 221 \text{ mg L}^{-1}$ ); — MODELO DE CHAN (2003). ....	46
FIGURA 9 – MODELO CINÉTICO SIMPLIFICADO APLICADO PARA OS DADOS DOS EXPERIMENTOS FENTON A (a,b); B (c,d) e C (e,f). ....	54

FIGURA 10 – MODELO CINÉTICO SIMPLIFICADO APLICADO PARA OS DADOS DOS EXPERIMENTOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL F(-,+) (a,b); F(+,+) (c,d); F(0,0)3 (e,f). .....	56
FIGURA 11 – PERCENTUAL DE GERMINAÇÃO ABSOLUTA (MÉDIA) DE SEMENTE DE ALFACE EM DIFERENTES DILUIÇÕES DOS EFLUENTES BRUTO E TRATADO COM PROCESSO FENTON EM 60 MINUTOS.....	57
FIGURA 12 – ÍNDICE DE GERMINAÇÃO DE SEMENTES DE ALFACE EM DIFERENTES DILUIÇÕES DOS EFLUENTES BRUTO E TRATADO COM PROCESSO FENTON EM 60 MINUTOS. ....	59
FIGURA 13 – COMPRIMENTO DAS RAÍZES E DAS RADÍCULAS UTILIZANDO ENSAIO DE FITOTOXICIDADE PARA PROCESSO FENTON (a) F(-,-); (b) F(-,+); (c) F(+,-); (d) F(+,+); (e) F(0,0). .....	61
FIGURA 14 – PERCENTUAL DA INIBIÇÃO DO CRESCIMENTO DA RAIZ UTILIZANDO O PROCESSO FENTON EM RELAÇÃO AO CONTROLE NEGATIVO. ....	63
FIGURA 15 – PERCENTUAL DE INIBIÇÃO DO CRESCIMENTO DA RADÍCULA UTILIZANDO PROCESSO FENTON EM RELAÇÃO AO CONTROLE NEGATIVO. ....	65

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CONSUMO ESPECÍFICO MÍNIMO E MÁXIMO DE ÁGUA EM ALGUNS SETORES INDUSTRIAIS.....	4
TABELA 2 – CARACTERIZAÇÃO DA ÁCIDA E ÁCIDA RETIFICADA NA LITERATURA.....	8
TABELA 3 – POTENCIAIS DE REDUÇÃO DE ALGUMAS ESPÉCIES.....	10
TABELA 4 – PRINCIPAIS SISTEMAS DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	11
TABELA 5 – VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	12
TABELA 6 – CONSTANTES CINÉTICAS DAS REAÇÕES ENVOLVIDAS NO PROCESSO FENTON. ....	14
TABELA 7 – CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> E FeSO <sub>4</sub> PARA O PROCESSO FENTON.....	20
TABELA 8 – CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> E FeSO <sub>4</sub> PARA O PROCESSO FOTO-FENTON. ....	21
TABELA 9 – VALORES DAS CONCENTRAÇÕES DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> E FeSO <sub>4</sub> UTILIZADOS NO DCCR PARA O PROCESSO FENTON. ....	21
TABELA 10 – VALORES REAIS E CODIFICADOS DO DCCR PARA PROCESSO FENTON.....	22
TABELA 11 - CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE E LIMITES PARA LANÇAMENTO DO EFLUENTE SEGUNDO A RESOLUÇÃO DO CONAMA 430/2011. ....	31
TABELA 12 – CONCENTRAÇÃO E DEGRADAÇÃO DOS FENÓIS TOTAIS PARA PROCESSO FENTON. ....	34
TABELA 13 – CONCENTRAÇÃO E DEGRADAÇÃO DOS FENÓIS TOTAIS PARA PROCESSO FOTO-FENTON. ....	37
TABELA 14 – NÍVEIS UTILIZADOS PARA PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA PROCESSO FENTON E RESPOSTA DEGRADAÇÃO DE FENOIS TOTAIS. ....	39
TABELA 15 – EFEITOS PRINCIPAIS E DE INTERAÇÕES DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO FENTON EM 60 MINUTOS DE REAÇÃO. ....	39

TABELA 16 – COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA PROCESSO FENTON EM 60 MINUTOS. ....	41
TABELA 17 - TABELA ANOVA PARA PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA 60 MINUTOS DE REAÇÃO FENTON. ....	41
TABELA 18 – VALORES DA DEGRADAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS, PREVISTA PELO MODELO E DESVIOS PARA O DCCR. ....	44
TABELA 19 – PARÂMETROS OBTIDOS PELO MODELO MATEMÁTICO DE CHAN <i>et al.</i> (2003) E TEMPO DE MEIA-VIDA PARA O PROCESSO FENTON. ....	46
TABELA 20 – PARÂMETROS OBTIDOS PELO MODELO MATEMÁTICO DE CHAN (2003) E TEMPO DE MEIA-VIDA PARA PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA PROCESSO FENTON. ....	48
TABELA 21 – CONSTANTES CINÉTICAS OBTIDAS PELO MODELO PROPOSTO POR HEREDIA (2001) PARA O PROCESSO FENTON E FOTO-FENTON. ....	51
TABELA 22 – CONSTANTES CINÉTICAS E OS PARÂMETROS UTILIZADOS NO MODELO PROPOSTO POR HEREDIA, <i>et al.</i> (2001) PARA O PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA O PROCESSO FENTON. ....	52
TABELA 23 – PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS PARA MODELO DE CINÉTICA SIMPLIFICADA PARA PROCESSO FENTON E FOTO-FENTON. ....	53
TABELA 24 – PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS PARA MODELO DE CINÉTICA SIMPLIFICADA PARA PROCESSO FENTON UTILIZANDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL. ....	55
TABELA 25 – PERCENTUAL DE GERMINAÇÃO ABSOLUTA (MÉDIA) DE SEMENTE DE ALFACE EM DIFERENTES DILUIÇÕES DOS EFLUENTES BRUTO E TRATADO COM PROCESSO FENTON EM 60 MINUTOS. ....	57
TABELA 26 – ÍNDICE DE GERMINAÇÃO DE SEMENTES DE ALFACE EM DIFERENTES DILUIÇÕES DOS EFLUENTES BRUTO E TRATADO COM PROCESSO FENTON EM 60 MINUTOS. ....	58
TABELA 27 - CONCENTRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL EM 60 MINUTOS DE REAÇÃO FENTON. ....	60
TABELA 28 – MÉDIA DOS VALORES DO COMPRIMENTO (CM) DAS RAÍZES EM DIFERENTES DILUIÇÕES DOS EFLUENTES BRUTO E TRATADO COM PROCESSO FENTON EM 60 MINUTOS. ....	62

TABELA 29 – PERCENTUAL DA INIBIÇÃO DO CRESCIMENTO DA RAIZ UTILIZANDO O PROCESSO FENTON EM RELAÇÃO AO CONTROLE NEGATIVO. ....	63
TABELA 30 – MÉDIA DOS VALORES DO COMPRIMENTO (CM) DAS RADÍCULAS EM DIFERENTES DILUIÇÕES DO EFLUENTE BRUTO E TRATADO COM PROCESSO FENTON EM 60 MINUTOS. ....	64
TABELA 31 – PERCENTUAL DE INIBIÇÃO DO CRESCIMENTO DA RADÍCULA UTILIZANDO PROCESSO FENTON EM RELAÇÃO AO CONTROLE NEGATIVO. ....	65

## LISTAS DE SIGLAS

APHA	<i>American Public Health Association</i>
CE	Condutividade elétrica
COD	Carbono orgânico dissolvido
COT	Carbono orgânico total
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda biológica de oxigênio
DCCR	Delineamento composto central rotacional
DQO	Demanda química de oxigênio
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
HO•	Radical hidroxila
HO <sub>2</sub> •	Radical hidroperoxila
IG	Índice de germinação
MCRA	Média do comprimento da raiz da amostra
MCRC	Média do comprimento da raiz do controle
MCRdA	Média do comprimento da radícula da amostra
MCRdC	Média do comprimento da radícula do controle
ODE	Equação diferencial ordinária
ONU	Organização das Nações Unidas
PA	Reagente pró-análise
pH	Potencial hidrogeniônico
PNRH	Política Nacional de Recursos Hídricos
POA	Processos oxidativos avançados
REPAR	Refinaria Getúlio Vargas
REPLAN	Refinaria de Paulínia
REVAP	Refinaria Henrique Lage
SST	Sólidos solúveis totais
SSV	Sólidos solúveis voláteis
UV	Radiação ultravioleta
Vis	Visível

## 1 INTRODUÇÃO

Água, pré-requisito para a vida e recurso chave para a humanidade, é abundante na Terra. Porém, 97,5% da água é salgada. Do restante 2,5% de água não salgada, 70% está congelada nas calotas glaciais polares, e o remanescente está, principalmente, presente como umidade do solo ou em aquíferos subterrâneos inacessíveis. Menos de 1% dos recursos hídricos do mundo é realmente acessível para uso humano e, ademais, este recurso está desigualmente distribuído (WHO, 2002 *apud* MALATO, *et al.*, 2003).

Neste panorama, as preocupações com o uso, a qualidade da água superficial, subterrânea e o seu tratamento têm se tornado um problema social, tecnológico, e econômico, devido ao crescimento populacional e ao aumento das atividades industrial e agrícola. Somente a agricultura responde por 70% da quantidade total de água utilizada pelo conjunto de atividades agrícola, municipais e industriais. Estima-se que a demanda mundial por alimentos cresça cerca de 70% e estima-se um incremento de 19% do consumo de água para agricultura, até 2050, segundo a quarta edição do Relatório da ONU sobre o desenvolvimento Mundial de Água (WWDR4).

Por esse motivo, nos últimos anos a imposição de leis ambientais e a maior conscientização da população sobre os riscos iminentes à saúde humana e a necessidade de conservação dos recursos naturais, têm motivado esforços para minimizar o problema da contaminação das águas.

A Lei 9433/1997 estabeleceu a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), que representou um marco institucional no Brasil. Esta lei incorporou princípios, normas e padrões de gestão de água. Um dos mecanismos, seria a cobrança pelo uso de água, sendo ainda de difícil implementação, devido aos interesses dos grandes consumidores de água (empresas de saneamento, indústrias ou propriedades rurais).

No entanto, a cobrança pelo uso de água será inevitável, logo as indústrias terão que repensar seus processos e investir em técnicas que utilizem menos água e novas alternativas de tratamento de efluentes que permitam o seu reuso. A possibilidade de reuso das águas industriais poderá se refletir em benefícios econômicos, ambientais e políticos (CENTI, *et al.*, 2000).

A água é um elemento muito importante para o funcionamento das indústrias químicas e petroquímicas. No caso da indústria de refino do petróleo utiliza-se de uma série de processos físicos e químicos que fazem uso intensivo de água, como as unidades de destilação, craqueamento catalítico, craqueamento térmico, alquilação, entre outros. Além disso, a água também é utilizada nas unidades dessalgadoras visando remover gotas de água salgada presentes no petróleo (BAGAJEWICZ, 2000). Devido esse uso intensivo de água na refinaria de petróleo, observa-se uma oportunidade de estudo para tratamento de efluentes para posterior reuso.

Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POA) têm atraído grande interesse tanto da comunidade científica, assim como no setor industrial, em especial para o tratamento de efluentes, que apresentam composição complexa. Os POA são altamente eficientes, sendo que estes processos são baseados na formação de radical hidroxila, altamente oxidante.

## 2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo avaliar os processos oxidativos avançados Fenton e foto-Fenton, no tratamento das águas ácidas retificadas provenientes da indústria de refino de petróleo.

Para se atingir os objetivos deste projeto foram definidas as seguintes metas:

- a) Caracterização da água ácida retificada;
- b) Avaliação e comparação entre os processos Fenton e foto-Fenton, em termos de eficiência na degradação dos fenóis totais;
- c) Escolha de um processo oxidativo avançado para avaliação da influência das concentrações iniciais dos reagentes;
- d) Aplicação de modelos matemáticos de forma a determinar as constantes cinéticas dos processos oxidativos avançados e/ou permitiram prever a degradação de fenóis totais ao longo do tempo.
- e) Avaliação da toxicidade do efluente tratado;

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Visando identificar e caracterizar o problema que foi abordado neste projeto foi realizada uma breve descrição sobre o efluente da indústria de refino de petróleo, especificamente da água ácida retificada, compostos fenólicos e também dos processos oxidativos avançados que foram avaliados neste trabalho.

#### 3.1 CONSUMO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA

Embora as indústrias, em relação à agricultura, em uma escala global utilizem pouca água estas requerem uma fonte acessível, confiável e ambientalmente sustentável. Generalizando, aproximadamente 20% das retiradas mundiais de água doce são utilizadas pela indústria, embora varie entre regiões e países (WWAP, 2012).

A TABELA 1 apresenta o consumo específico de água de algumas áreas no segmento industrial.

TABELA 1 – CONSUMO ESPECÍFICO MÍNIMO E MÁXIMO DE ÁGUA EM ALGUNS SETORES INDUSTRIAIS.

SEGMENTO INDUSTRIAL	MÍNIMO	MÁXIMO
Indústria Química	0,3 m <sup>3</sup> /t	11 m <sup>3</sup> /t
Cervejaria	5 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	13 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
Usina de Açúcar	13 m <sup>3</sup> /t	32 m <sup>3</sup> /t
Celulose e Papel	25 m <sup>3</sup> /t	216 m <sup>3</sup> /t
Petroquímica	150 m <sup>3</sup> /t	800 m <sup>3</sup> /t
Têxteis	160 m <sup>3</sup> /t	680 m <sup>3</sup> /t
Refinaria	78 m <sup>3</sup> /t álcool	760 m <sup>3</sup> / 1000 m <sup>3</sup> petróleo

Fonte: MMA (2006)

O consumo específico de água nas refinarias de petróleo é elevado, como mostrado na TABELA 1. Cerca de 95% do consumo de água é para a etapa de resfriamento sem contato, enquanto o restante (5%) é para o processo e atividades afins. Conseqüentemente, o volume de efluente gerado nas mesmas é significativo.

A qualidade da água das descargas de efluentes pode ocasionar elevados impactos ambientais, particularmente em escalas regionais e locais. A contaminação industrial tende a ser mais concentrada, mais tóxica, e muitas vezes mais difícil de tratar do que os poluentes de outros setores ou atividades (UNEP, 2007).

### 3.2 EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO

As refinarias de petróleo dispõem de um complexo sistema de captação, tratamento, armazenamento, transporte de água e de tratamento e transporte de efluentes. Também, em relação aos demais usuários de recursos hídricos, como exemplo: petroquímica; siderúrgicas integradas; indústrias farmacêuticas; indústrias de alimentos e indústrias eletrônicas, as refinarias apresentam a maior diversidade de tipos de água, utilizando água bruta, água industrial, água potável e água desmineralizada. Analogamente, o sistema hídrico das refinarias é muito complexo e geralmente de grande porte (VANELLI, 2004).

De forma geral, os efluentes gerados em uma refinaria de petróleo apresentam grande diversidade de poluentes orgânicos e inorgânicos, incluindo compostos fenólicos, sulfetos, amônia, cianetos, hidrocarbonetos poliaromáticos e alifáticos (STEPNOWSKI, *et al.*, 2002). Além disso, apresentam uma grande variabilidade na sua vazão, concentração de contaminantes, toxicidade, pH e salinidade.

Nas refinarias e nas indústrias petroquímicas há um interesse na melhoria do gerenciamento de efluente por meio da otimização do uso da água e introdução de tecnologia de reciclo dentro do processo de produção, assim como melhorar a qualidade do efluente final (BAGAJEWICZ, 2000).

#### 3.2.1 Água Ácida Retificada

A corrente de águas ácidas de uma refinaria é uma das mais preocupantes, devido principalmente a sua composição. Ela contém gás sulfídrico, amônia, óleo dissolvido, mercaptanas, fenol e hidrocarbonetos, sólidos suspensos, além de altos teores de carbono orgânico dissolvido (COD) e elevada demanda química de oxigênio (DQO) (EPA, 1995). Esta água apresenta pH acima 7, porém, recebe a denominação de águas ácidas devido seu odor característico.

A água ácida é formada a partir de diversas unidades de processo e, por este motivo possui composição variável dependendo das características operacionais destas unidades. Os processos de refino que geram água ácida são: destilação atmosférica e a vácuo, sendo a água ácida rica em  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  e com alguma contaminação com mercaptanas; unidades de craqueamento térmico e catalítico, hidrotratamento e coqueamento retardado, que além dos contaminantes anteriores, apresentam cianetos e fenóis (EPA, 1995).

A quantidade de água ácida gerada em uma refinaria depende de vários fatores, inclusive da configuração do processo, bem como do tipo e características do óleo processado. Em uma refinaria de grande porte a produção de água ácida está em torno de 0,2 a 0,5  $\text{m}^3 \text{t}^{-1}$  do óleo processado (COELHO *et al.*, 2006). De acordo com a PETROBRAS (1996), em refinarias americanas a geração de água ácida corresponde de 10 a 30% da geração de efluente em uma refinaria. Segundo Vanelli (2004), a REVAP (Refinaria Henrique Lage/São José dos Campos), a linha de águas ácidas corresponde a 30% da geração de efluente.

As águas ácidas passam por uma torre retificadora para a remoção e recuperação de amônia e sulfeto de hidrogênio. Após este tratamento a água é denominada água ácida retificada. A água ácida retificada, ainda apresenta carga poluidora sendo necessário um tratamento posterior para o seu descarte (PRASAD *et al.*, 2007).

A retificação da água ácida é feita em duas etapas, conforme FIGURA 1. Primeiramente, a água recolhida das unidades é armazenada em um tanque pulmão cuja pressão interna flutua com o sistema de exaustão de gases. Posteriormente a água é enviada à primeira torre retificadora onde, por aquecimento no refeedor de fundo, libera o  $\text{H}_2\text{S}$  pelo topo da torre. Nesta fase, pode haver a necessidade de acidificação, pois em  $\text{pH} > 5$ , uma boa parte do sulfeto se encontra na forma de íons ( $\text{HS}^-$  ou  $\text{S}^{2-}$ ) (ARMSTRONG, *et al.*, 1996; YOKOGAWA, 2008). A água retificada em  $\text{H}_2\text{S}$  é retirada pelo fundo da torre e enviada à torre retificadora de amônia, onde o pH é reajustado com soda cáustica para deslocar o equilíbrio no sentido da formação do gás amônia ( $\text{NH}_3$ ). Nesta segunda torre retificadora por aquecimento e diminuição de pressão interna, gás amônia é separado da fase aquosa e enviada pelo topo da torre até o sistema de tocha onde é queimada. (JAMBO, 2005; GASPARINI, 2011).

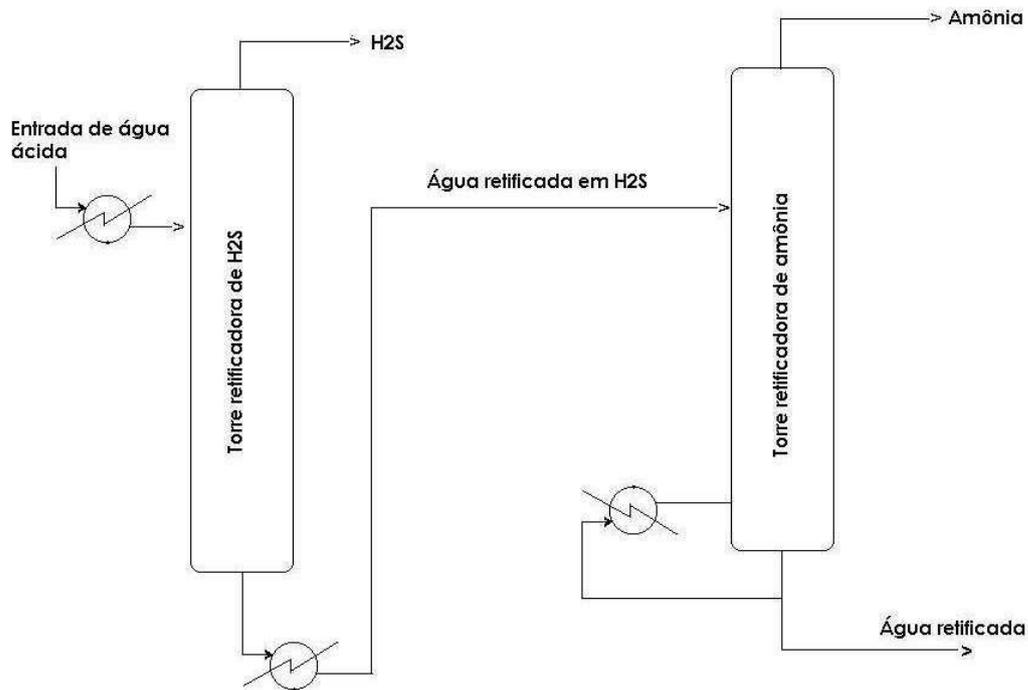


FIGURA 1 – FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DE UMA UNIDADE RETIFICADORA DE ÁGUA ÁCIDA.  
Fonte: JAMBO (2005).

A água ácida retificada pode ser reutilizada no processo de dessalga que compõem o processo de refino, no entanto, há um volume significativo deste efluente que não é reutilizado, pois apesar de isento de  $H_2S$  apresenta teores consideráveis de amônia, mercaptanas, hidrocarbonetos e óleos e graxas. No caso da REPLAN o volume de água ácida retificada não reutilizada foi de  $100 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , (GASPARINI, 2011).

A retificação de águas ácidas ainda pode ser feita em uma única torre, em que pH é mantido em torno de 8, permitindo a remoção de sulfeto de hidrogênio como de amônia, porém com menor eficiência do que a retificação realizada em duas torres (GASPARINI, 2011).

A TABELA 2 apresenta a caracterização da água ácida e água ácida retificada.

TABELA 2 – CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA ÁCIDA E ÁGUA ÁCIDA RETIFICADA NA LITERATURA.

PARÂMETROS	Água ácida retificada (Gasparini, 2011)	Água ácida (Coelho <i>et al.</i> , 2006)
DQO	548 mg L <sup>-1</sup>	850 – 1020 mg L <sup>-1</sup>
COD	181,1 mg L <sup>-1</sup>	297 – 440 mg L <sup>-1</sup>
TOC	n.i.	n.i.
DBO	155 mg L <sup>-1</sup>	570 mg L <sup>-1</sup>
Fenol	n.i.	98 – 128 mg L <sup>-1</sup>
Amônia	n.i.	5,1 – 21,1 mg L <sup>-1</sup>
SST	n.i.	n.d.
SSV	n.i.	n.d.
pH	10,6	8,0 – 8,2
Turbidez	29,2 NTU	22 – 52 NTU
Sulfeto	n.i.	15 – 23 mg L <sup>-1</sup>
cor verdadeira	736 PtCo	n.i.
CE	470 uS cm <sup>-1</sup>	n.i.

n.d. – não detectável, n.i. – não informado, SST – sólidos solúveis totais, SSV – sólidos solúveis voláteis, CE – condutividade elétrica.

Segundo Gasparini (2011), existe um elevado volume disponível de água ácida retificada que não é reutilizada, sendo interessante avaliar técnicas de tratamento que viabilizem o mesmo para reuso dentro do próprio processo. Uma das opções de reuso seria para reposição no sistema de refrigeração, pois esta etapa é a que demanda maior uso de água captada da refinaria.

O reuso da água pode ser benéfico não só em termos ambientais, mas também se apresenta como uma oportunidade para diminuir o custo do gerenciamento da água (CENTI e PERATHONER, 1999). Logo, o estudo de métodos para o tratamento das águas ácidas retificadas torna-se importante para a indústria de refino de petróleo.

Alguns trabalhos que utilizaram os processos oxidativos avançados (POA) no tratamento de águas ácidas retificadas foram realizados por Coelho *et al.* (2006) e Vanelli (2004) utilizaram os processos Fenton e foto-Fenton e por Bhargava *et al.* (2007) e Prasad *et al.* (2007) que utilizaram a oxidação úmida.

### 3.2.2 Compostos Fenólicos

Um dos componentes presentes nas águas ácidas retificadas é o fenol, como mostrado na TABELA 2. Fenóis são compostos aromáticos que contêm um ou mais grupo hidroxila ligado ao anel aromático e são efluentes de várias indústrias como refinaria de petróleo, corantes, plásticos, farmacêuticas e planta de coque.

Segundo CETESB (2009), os compostos fenólicos são compostos orgânicos que geralmente não ocorrem naturalmente nos corpos d'água. Resíduos fenólicos são em grande parte resistentes à degradação biológica nas estações de tratamento de efluentes. Além disso, são tóxicos aos organismos aquáticos, em concentrações baixas, e afetam o sabor dos peixes e aceitabilidade das águas, por conferir sabor e odor, principalmente se tratando de organoclorados. O cheiro ruim e toxicidade de fenóis justificam o tratamento antes do lançamento (YAVUZ e KOPARAL, 2006).

Segundo Rodrigues (2004), os compostos fenólicos podem causar efeitos na saúde tanto a curto como em longo prazo, dependendo o tipo e gravidade dos efeitos de diversos fatores, tais como quantidade de composto e o período de exposição do indivíduo. O fenol não é considerado pela *Environmental Protection Agency* (EPA) um agente carcinogênico, contudo outros efeitos podem ser sentidos como está apresentado na sequência (RODRIGUES, 2004):

Efeitos da exposição aguda (inferior a 14 dias): irritação na pele, olhos e membranas mucosas; dores de cabeça, fadiga, fraqueza, náuseas, vômitos e perda de apetite.

Efeitos da exposição crônica (superior 365 dias): irritação do trato gastrointestinal; disfunções hepáticas, renais, sistema respiratório, sistema cardiovascular e sistema nervoso central (em animais a níveis elevados de exposição).

Segundo CETESB (2009), no Estado de São Paulo, existem muitas indústrias contendo efluentes fenólicos ligados à rede pública de coleta de esgotos. Para isso, devem sofrer tratamento na própria unidade industrial de modo a reduzir o índice de fenóis para abaixo de  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  (Artigo 19-A do Decreto Estadual no 8.468/76).

A legislação ambiental (CONAMA, 2011), coloca os limites máximos de compostos fenólicos presentes em águas naturais em  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  e em despejo de efluentes industriais em  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ .

O lançamento de efluentes nos corpos receptores é regido por normas estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de acordo com a Resolução nº 430 (13/05/2011): complementação da Resolução nº 357 (17/03/2005), em que classifica os corpos de água e as diretrizes ambientais, bem como as condições e padrões de lançamento de efluentes.

### 3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são, por definição, processos oxidativos fundamentados na geração de espécies radicalares, principalmente radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ). Com potencial padrão de redução de 2,8 V, TABELA 3, o radical hidroxila apresenta uma elevada capacidade de degradação oxidativa, reagindo com uma extensa variedade de compostos orgânicos e promovendo, na maioria dos casos, a sua completa mineralização (ANDREOZZI, *et al.*, 1999).

TABELA 3 – POTENCIAIS DE REDUÇÃO DE ALGUMAS ESPÉCIES.

ESPÉCIES	POTENCIAL DE REDUÇÃO (V, 25° C) Referência Eletrodo Normal de Hidrogênio
F	3,06
$\text{HO}^\bullet$	2,8
O (oxigênio atômico)	2,42
$\text{O}_3$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2$	1,77
$\text{KMnO}_4$	1,67
$\text{Cl}_2$	1,36

Fonte: DOMENECH, *et al.*, 2001

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio ( $\text{O}_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), semicondutores, como dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) e irradiação ultravioleta (UV) (MANSILLA, *et al.*, 1997). Os processos oxidativos que ocorrem na presença de catalisadores sólidos são denominados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados de homogêneos. Na TABELA 4 são apresentados os principais sistemas de POA.

TABELA 4 – PRINCIPAIS SISTEMAS DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.

SISTEMAS HOMOGÊNEOS		SISTEMAS HETEROGÊNEOS	
C/ irradiação	S/ irradiação	C/ irradiação	S/ irradiação
- UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / O <sub>3</sub>	- UV / TiO <sub>2</sub>	- Eletron-Fenton
- UV / O <sub>3</sub>	- O <sub>3</sub> / OH <sup>-</sup>	- UV / TiO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	- Fe <sup>0</sup>
	- Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Fenton)	- Fotoeletrocatalise	

Fonte: DURAN, *et al.*, 2001

A elevada eficiência destes processos pode ser atribuída a fatores termodinâmicos, representados pelo elevado potencial de redução do radical hidroxila e fatores cinéticos, favorecidos pela elevada velocidade das reações radicalares (MORAIS, 2005).

A oxidação de compostos orgânicos (representados por RH, RX e PhX) pelo radical hidroxila ocorre basicamente por três mecanismos: abstração de prótons, transferência de elétrons e adição radicalar, de acordo com as Equações (1), (2), (3) respectivamente:



A TABELA 5 apresenta as vantagens e desvantagens dos processos oxidativos avançados.

TABELA 5 – VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.

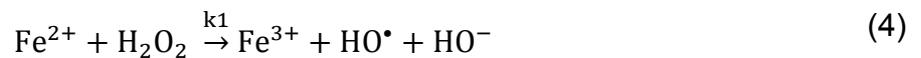
VANTAGENS	DESVANTAGENS
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Não transfere somente de fase o contaminante;</li> <li>▪ Geralmente ocorre a mineralização;</li> <li>▪ São muito úteis para contaminantes refratários que resistem a outros métodos de tratamentos;</li> <li>▪ São ideais para diminuir a concentração de compostos formados por pré-tratamentos alternativos, como a desinfecção;</li> <li>▪ Eliminam os efeitos sobre a saúde humana provocada por desinfectantes como o cloro.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Em todos os casos, podem formar subprodutos de reação;</li> <li>▪ Às vezes, têm-se grandes tempos de retenção, chegando a ser utilizado em reatores de batelada;</li> <li>▪ Conforme o caso, os custos podem ser elevados, devido ao consumo elevado de energia;</li> <li>▪ Nem todos os processos estão disponíveis em escala apropriada ;</li> <li>▪ Apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração de poluentes.</li> </ul>

Fonte: POLEZI, 2003

### 3.3.1 Processo Fenton

Dentre os processos oxidativos avançados, um dos que se destaca é o processo Fenton. Uma das suas vantagens é sua elevada eficiência de degradação, simplicidade operacional e baixo custo de aplicação.

Em 1894, H.J.H Fenton observou o processo que consistia na geração de radicais hidroxila a partir da reação entre íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  conforme a Equação (4):

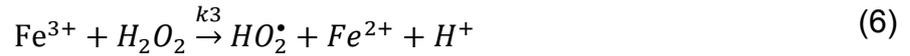


Os íons ferrosos podem agir como capturadores de radicais hidroxila, como na Equação (5):

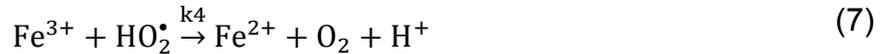


Isso ocorre quando há um excesso  $\text{Fe}^{2+}$ , logo há uma diminuição na eficiência da oxidação dos poluentes.

Os íons férricos recém-formados podem decompor o peróxido de hidrogênio, originando o radical hidroperoxila e regenerando os íons ferrosos, como na Equação (6). Esta reação é conhecida como *Fenton-like*.



Outro caminho possível para restauração dos íons ferrosos é a reação dos íons férricos com o próprio radical hidroperoxila, apresentada na Equação (7).



O excesso de peróxido de hidrogênio pode ocorrer sequestro de radicais hidroxila, como mostrado na Equação (8):



Conseqüentemente, isso promove redução nas taxas de oxidação (LIN *et al.*, 1997; RODRIGUEZ *et al.*, 2002; PHILIPPOULOS *et al.*, 2003).

A Equação (9) mostra que os radicais hidroxila agem sobre compostos orgânicos (RH) oxidando-os:



Normalmente,  $k_6$  encontra-se na faixa de  $10^7$ - $10^9$  L mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> para reações com alcanos e de  $10^9$  –  $10^{10}$  L mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> quando os poluentes-alvos são alcenos ou aromáticos (LINDSEY e TARR, 2000).

O peróxido de hidrogênio pode agir diretamente sobre a matéria orgânica, provocando sua oxidação, como apresentado na Equação (10):



A reação de Fenton pode ser completamente interrompida devido à formação de complexos bastante estáveis entre a matéria orgânica e o ferro, como se observa na Equação (11):



As Equações (4) a (11) mostram reações relevantes do processo Fenton. E na TABELA 6 apresenta as constantes cinéticas para cada uma das reações envolvidas no processo Fenton, respectivamente.

TABELA 6 – CONSTANTES CINÉTICAS DAS REAÇÕES ENVOLVIDAS NO PROCESSO FENTON.

CONSTANTE CINÉTICA	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	REFERÊNCIAS
k <sub>1</sub>	76	WALLING, 1975.
k <sub>2</sub>	3,2 10 <sup>8</sup>	STUGLIK e ZAGORSKI, 1981 <i>apud</i> KANG, <i>et al.</i> 2002.
k <sub>3</sub>	0,01	WALLING e GOOSE, 1974 <i>apud</i> KANG, <i>et al.</i> , 2002.
k <sub>4</sub>	1,2 10 <sup>6</sup>	BEILSKI <i>et al.</i> , 1985 <i>apud</i> NEYENS e BAEYENS, 2003.
k <sub>5</sub>	1,2 – 4,5 10 <sup>7</sup>	BURBANO, <i>et al.</i> , 2005.

Existem, no entanto, espécies que mostram resistência à oxidação pela reação de Fenton. Essas espécies são pequenos alcanos clorados (tetracloroetano, tricloroetano), n-parafina e ácidos carboxílicos de cadeia curtas (maléico, oxálico, acético). Esses últimos compostos são produtos típicos de oxidação de grandes moléculas (CHAMARRO, *et al.*, 2001).

No processo Fenton são avaliados alguns parâmetros como concentração de reagentes [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e [Fe<sup>2+</sup>], pH, temperatura, natureza do substrato orgânico. Esses parâmetros determinam a eficiência global da reação, devido a combinação entre eles ocorre interferência tanto na produção quanto no consumo dos radicais hidroxila.

### 3.3.2 Processo foto-Fenton

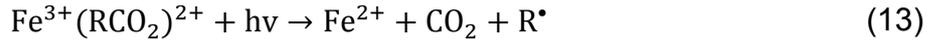
O uso combinado de peróxido de hidrogênio, radiação UV-Vis com íons oxalato de Fe<sup>3+</sup> ou íons Fe<sup>2+</sup> resulta no processo denominado foto-Fenton, esta técnica produz uma quantidade superior de radicais hidroxila se comparado ao processo Fenton convencional, promovendo assim altas taxas de degradação de poluentes (GOGATE e PANDIT, 2004). Os comprimentos de onda da radiação ultravioleta são divididos em três faixas: UV-A (400 – 315 nm), UV-B (315 – 280 nm) e UV-C (< 280 nm) (GOLIMOWISK e GOLIMOWSKA, 1996).

Tem-se observado que o poder oxidante da reação de Fenton é fortemente aumentado quando utilizado em combinação com radiação (UV) ou UV/visível (PIGNATELLO, 1992; SUN e PIGNATELLO, 1993). Este aumento da eficiência é atribuído principalmente a (NOGUEIRA e MODÉ, 2002):

1) fotorredução de íons Fe(III) formando íons Fe(II);



2) fotólise de complexos orgânicos de Fe(III) gerados durante a decomposição;



3) aumento da decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pela absorção da luz UV.



A maior vantagem associada ao processo foto-Fenton é a simplicidade na operação podendo-se operar em condições normais de temperatura e pressão, havendo ainda possibilidade do uso de energia solar, o que pode acarretar em uma redução de custos no processo, principalmente quando se opera em larga escala (NOGUEIRA, *et al.*, 2007; SHEMER, *et al.*, 2006).

A principal desvantagem do processo foto-Fenton é o consumo de energia pelas lâmpadas elétricas, que pode ser superada pelo uso de luz solar (WILL, *et al.*, 2004).

O tempo de reação necessário para reação de foto-Fenton é baixo e depende do valor do pH de operação e das concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e de ferro a serem adicionados (GHALY, *et al.*, 2001).

Alguns trabalhos utilizando processo foto-Fenton como RODRIGUEZ, *et al.*, 2002; KAVITHA e PALANIVELU, 2004; compostos fenólicos (GERNJAK, 2003); Águas Ácidas (COELHO, *et al.*, 2006).

### 3.4 VARIÁVEIS DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

O processo Fenton envolve várias reações e estas são influenciadas por diversas variáveis. Em seguida são apresentadas as principais variáveis para os processos Fenton e foto-Fenton que influenciam na degradação dos poluentes.

#### 3.4.1 Concentração de ferro inicial

Na ausência de ferro, não há evidência de formação dos radicais hidroxila, quando, por exemplo,  $H_2O_2$  é adicionado a um efluente fenólico (US PEROXIDE, 2013).

Quando a concentração de ferro aumenta, as taxas de remoção dos poluentes aumentam até certo ponto a partir do qual, posteriores incrementos dessa variável são inócuos. (US PEROXIDE, 2013). Em muitos casos o aumento da concentração de  $Fe^{2+}$  provoca, além do aumento da velocidade de muitas reações, um aumento da conversão final do poluente específico, em termos de COD ou de sua concentração. O aumento de remoção de matéria orgânica com o aumento da concentração de íons ferrosos é atribuído ao aumento da velocidade das reações de oxidação-redução (redox) de tais íons (CHAMARRO *et al.*, 2001).

Segundo Neyens e Baeyens (2003), o processo Fenton pode apresentar diferentes tratamentos dependendo da relação  $C_{H_2O_2} / C_{Fe^{2+}}$ . Quando a quantidade de  $H_2O_2$  excede a de  $Fe^{2+}$ , o tratamento assume efeito oxidante. Enquanto o contrário, o tratamento assume caráter de coagulação química.

Alguns trabalhos (LU *et al.*, 1997; MALIK e SAHA, 2003; CHU *et al.*, 2004) relataram a existência de duas fases durante a degradação de poluentes pelo reagente Fenton. A fase inicial ( $F_1$ ) é altamente ativa e curta. Nesta fase, a maior parte do poluente é oxidada e seus intermediários são gerados. Logo, a fase subsequente ( $F_2$ ) é caracterizada por uma brusca queda na taxa de degradação e, como resultado, contribui muito pouco para degradação total. A fase inicial é diretamente atribuída à reação Fenton, Equação (4). E nesta fase aproximadamente todo radical hidroxila é gerado, e uma grande fração de peróxido de hidrogênio e dos íons ferrosos são consumidos (BURBANO, *et al.*, 2005). Na fase  $F_2$  ocorre predominantemente a reação Fenton-like, apresentado na Equação (6). Uma vez que o íon férrico prevalece no sistema durante esta fase os radicais hidroperoxila

gerados nesta reação são capazes de continuar decompondo os poluentes, contudo, têm baixa capacidade de oxidação comparada a do radical hidroxila (MALIK e SAHA, 2003).

Segundo EPA (1998), a taxa de reação iniciada com  $\text{Fe}^{2+}$  é bem superior àquela reação iniciada com  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Isso se explica pela baixa reatividade do íon férrico com o peróxido.

### 3.4.2 Concentração de peróxido de hidrogênio inicial

A dosagem de peróxido é um fator importante para se obter a melhor eficiência de degradação (CHAMARRO *et al.*, 2001). Geralmente, observa-se um aumento na degradação de poluentes com o aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio (GOGATE e PANDIT, 2004). Um efeito negativo do excesso de peróxido de hidrogênio é fato de ele reagir com  $\text{HO}\cdot$ , logo, promover redução nas taxas de oxidação (RODRIGUEZ, *et al.*, 2002).

Lin *et al.* (1999) acompanharam a concentração de peróxido de hidrogênio ao longo do processo Fenton e verificaram que quando a curva  $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$  residual x tempo começa a aplanar, significa que, apesar de ainda existir  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio. A reação pode ser considerada finalizada. Tal fato é atribuído à inexistência de ferro livre no sistema. Assim, não há consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e, conseqüentemente, não ocorre produção de radicais hidroxila.

### 3.4.3 pH

A eficiência do processo com reagente Fenton é altamente dependente do pH, e os melhores resultados obtidos se encontram na faixa de 2 a 5 (SCHRANK, 2003). De modo geral, em  $\text{pH} > 7$  a remoção de DQO ocorre escassamente (RIVAS *et al.*, 2001; BURBANO *et al.*, 2005) e, por isso, muitos pesquisadores costumam elevar o pH do meio reacional a fim de cessar instantaneamente a reação de Fenton (LIN e LO, 1997; LIOU *et al.*, 2003; MALIK e SAHA, 2003; KAVITHA e PALANIVELU, 2004).

Uma das justificativas para este comportamento é a diminuição do potencial de oxidação dos radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) em pH básico:  $E^0_{(\text{pH}=0)} = 2,8\text{V}$  e  $E^0_{(\text{pH}=14)} =$

1,95 V (KWON, *et al.*, 1999). Além disso, a concentração de carbono inorgânico e de espécies hidrolíticas do ferro são fortemente afetadas pelo valor do pH.

É importante considerar que durante os processos foto-assistidos o pH do meio reacional diminui devido à formação de espécies ácidas. Por essa razão, é necessário ajustar o pH da água tratada para um valor que possibilite a obtenção de alta eficiência na degradação dos poluentes (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Como o pH de operação ótimo é ácido, pode ser necessária a neutralização do efluente se o objetivo for um posterior tratamento biológico ou mesmo o descarte do efluente tratado em matrizes ambientais. Outra preocupação visando a disposição final do efluente é a eliminação do ferro, cujo padrão de emissão estabelecido pelo CONAMA 430 é de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , o que leva uma etapa subsequente do processo de remoção dos íons ferro da fase aquosa.

#### 3.4.4 Temperatura

A taxa de reação Fenton aumenta com o aumento da temperatura com efeito mais pronunciado a temperaturas maiores do que  $20^\circ \text{ C}$ . Entretanto, em temperaturas acima de  $40 - 50^\circ \text{ C}$  a eficiência do  $\text{H}_2\text{O}_2$  diminui. Isto se deve a acelerada decomposição do peróxido de hidrogênio em oxigênio e água. A maioria das aplicações comerciais com reagente Fenton entre  $20 - 40^\circ \text{ C}$  (US PEROXIDE, 2013).

A aplicação do reagente Fenton no pré-tratamento de resíduos pode requerer uma adição controlada ou sequencial de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , para controlar o aumento de temperatura que ocorre em função da reação. Este controle deve ser feito quando a concentração de peróxido exceder a  $10 - 20 \text{ g L}^{-1}$  (US PEROXIDE, 2013).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 EFLUENTE

O efluente foi proveniente da Unidade de águas ácidas retificadas da Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR) /Petrobrás, situada em Araucária, Paraná.

O efluente foi caracterizado por meio dos seguintes parâmetros: determinação da concentração de carbono orgânico total (COT) de acordo com a metodologia padrão ISO 8245 (1999), concentração de fenóis totais de acordo com a metodologia de Folin-Ciocalteu, proposto por SCALBERT *et al.* (1989), a demanda química de oxigênio (DQO) foi obtida de acordo com o procedimento recomendado pelo “Standard Methods” APHA (1998), pH, cor verdadeira, cor aparente, demanda biológica de oxigênio (DBO), amônia, turbidez e condutividade elétrica. Também foi realizado o ensaio de toxicidade deste efluente, por meio de sementes de alface da variedade (*Lactuca sativa*) pela metodologia de SOBRERO e RONCO (2004).

### 4.2 PROCESSO FENTON

O processo Fenton foi conduzido à temperatura ambiente ( $T = 20 \pm 2^\circ \text{C}$ ) em um recipiente contendo 500 mL de efluente. O pH do efluente foi ajustado com solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) para aproximadamente 3,0. Em seguida, foi adicionada uma quantidade pré-estabelecida de solução de sulfato ferroso heptahidratado P.A. ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , VETEC). O início da reação Fenton ocorreu com a adição única de peróxido de hidrogênio P.A. ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , MERCK, 30%). A homogeneização do meio reacional foi feita por um agitador magnético. Alíquotas que variaram de (1 a 2) mL do efluente foram retiradas em diferentes intervalos de tempo para análise. Foram monitorados o pH, concentração de ferro, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual e fenóis totais.

A TABELA 7 apresenta as concentrações iniciais dos reagentes utilizados no processo Fenton.

TABELA 7 – CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> E FeSO<sub>4</sub> PARA O PROCESSO FENTON.

EXPERIMENTOS	PARÂMETROS	
	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> (g L <sup>-1</sup> )	C <sub>Fe<sub>2+</sub></sub> (mg L <sup>-1</sup> )
A	2	73,7
B	4	147
C	6	221

### 4.3 PROCESSO FOTO-FENTON

O sistema reacional consistiu de um foto-reator, vaso de mistura, bomba, e tubos como utilizado por IGARASHI-MAFRA *et al.* (2007) (FIGURA 2). No reator fotoquímico, o efluente circulou através de um tubo de vidro em espiral de 9,0 mm de diâmetro. Foi utilizada uma lâmpada UV (15 W;  $\lambda = 380$  nm) de 43,5 cm de comprimento e 2,6 cm de diâmetro. Utilizou-se uma vazão de 200 mL min<sup>-1</sup> condições próximas a estas foram adotados por Igarashi-Mafra *et al.* (2007) e Benincá, *et al.* (2012).

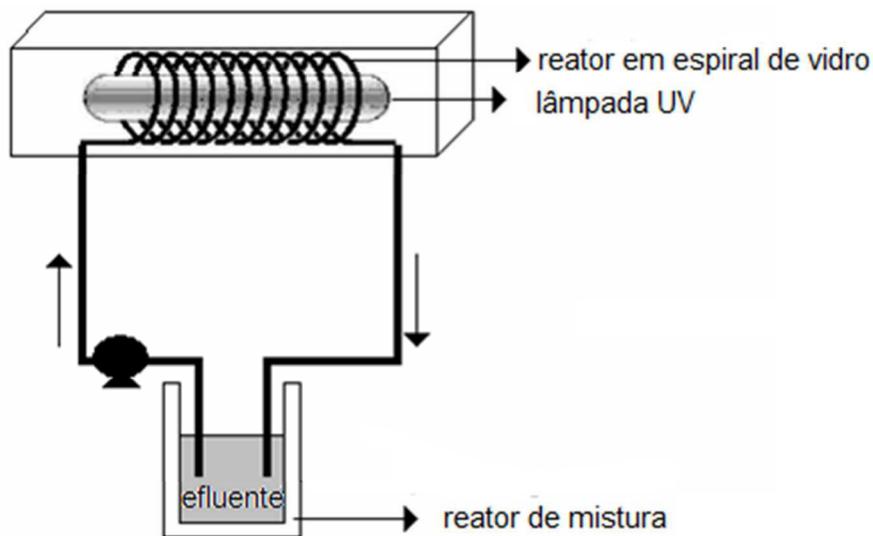


FIGURA 2 – REATOR FOTO-FENTON.

Primeiramente o pH do efluente foi ajustado para aproximadamente 3,0. Em seguida foi adicionado a quantidade de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O requerida. O efluente foi recirculado no reator em espiral de vidro até um tempo pré-definido em ensaios preliminares. Em seguida, foi adicionado o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e acionado a lâmpada UV, dando

início ao processo foto-Fenton. Em intervalos de tempo foi retirada uma alíquota (1 – 2 mL) para o monitoramento do processo em termos de concentração de fenóis totais concentração de ferro e concentração de peróxido de hidrogênio residual.

A TABELA 8 apresenta as concentrações iniciais dos reagentes utilizados no processo foto-Fenton

TABELA 8 – CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE  $H_2O_2$  E  $FeSO_4$  PARA O PROCESSO FOTO-FENTON.

EXPERIMENTO	PARÂMETROS	
	$C_{H_2O_2}$ (g L <sup>-1</sup> )	$C_{Fe^{2+}}$ (mg L <sup>-1</sup> )
D	2	73,7
E	4	147
F	6	221

#### 4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA PROCESSO FENTON

Para o processo Fenton, visando avaliar a influência das concentrações iniciais dos reagentes,  $H_2O_2$  (2 a 4 g L<sup>-1</sup>) e  $Fe^{2+}$  (73,7 a 147 mg L<sup>-1</sup>) sobre a degradação dos fenóis totais, foi realizado um delineamento composto central rotacional (DCCR). Ou seja, planejamento fatorial 2<sup>2</sup> incluindo 4 ensaios nas condições axiais e 3 repetições no ponto central, totalizando em 11 ensaios.

A TABELA 9 apresenta os valores das variáveis do planejamento fatorial baseado no delineamento composto central rotacional.

TABELA 9 – VALORES DAS CONCENTRAÇÕES DE  $H_2O_2$  E  $FeSO_4$  UTILIZADOS NO DCCR PARA O PROCESSO FENTON.

VARIÁVEIS	NÍVEIS				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
$C_{H_2O_2}$ (g L <sup>-1</sup> )	1,6	2	3	4	4,4
$C_{Fe^{2+}}$ (mg L <sup>-1</sup> )	59,0	73,7	111	147	162

A TABELA 10 apresenta os valores reais e codificados para o planejamento experimental 2<sup>2</sup> mais configuração axial para o processo Fenton.

TABELA 10 – VALORES REAIS E CODIFICADOS DO DCCR PARA PROCESSO FENTON.

EXPERIMENTO	VALORES REAIS		VALORES CODIFICADOS	
	$C_{H_2O_2}$ (g L <sup>-1</sup> )	$C_{Fe^{2+}}$ (mg L <sup>-1</sup> )	Pe	Fe
F (-,-)	2	73,7	-1	-1
F(+,-)	4	73,7	+1	-1
F(-,+)	2	147	-1	+1
F(+,+)	4	147	+1	+1
F(0,0)1	3	111	0	0
F(0,0)2	3	111	0	0
F(0,0)3	3	111	0	0
F(-1,41,0)	1,6	111	-1,41	0
F(+1,41,0)	4,4	111	+1,41	0
F(0,-1,41)	3	59,0	0	-1,41
F(0,+1,41)	3	162	0	+1,41

Pe: Valor codificado para concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Fe: Valor codificado para concentração inicial de Fe<sup>2+</sup>.

## 4.5 METODOLOGIA ANALÍTICA

### 4.5.1 Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

As concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) foram medidas em um analisador de carbono Shimadzu TOC 5000-A, no Laboratório de Meio Ambiente (LABEAM), do Departamento de Hidráulica e Sanitária (DHS) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Para a realização do COD, foram retiradas alíquotas durante a reação Fenton / foto-Fenton. Com o intuito de interromper a reação foi adicionada a estas alíquotas uma solução inibidora composta por NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> e KI (0,1 mol L<sup>-1</sup> de cada reagente).

Em seguida, as amostras foram filtradas em membrana de celulose Millipore de porosidade 0,45 µm.

O princípio do método para dosagem de carbono se baseia na combustão da amostra a 670°C, sendo a avaliação da quantidade de CO<sub>2</sub> produzido feita em um detector infravermelho usando ar sintético como gás de arraste. Para a quantificação da parcela relativa ao carbono inorgânico, a amostra era acidulada com ácido fosfórico 30% v/v sendo o CO<sub>2</sub> liberado arrastado com ar sintético e o mesmo

mecanismo de detecção era utilizado. A quantidade de carbono orgânico era obtida por meio da diferença entre os dois valores encontrados.

#### 4.5.2 Determinação de Fenóis Totais

A quantificação de compostos fenólicos foi realizada pelo método de Folin-Ciocalteu, método que envolve a redução do reagente pelos compostos fenólicos das amostras com formação de complexo azul, cuja intensidade aumenta linearmente a 760 nm. O procedimento adotado foi proposto por SCALBERT, *et al.* (1989) e encontra-se no Anexo 1.

Fenol ( $C_6H_5OH$ ) foi utilizado como padrão de calibração, obtendo-se curvas lineares na faixa compreendida entre 0 e 80 mg L<sup>-1</sup>. Os ensaios foram realizados em triplicata.

#### 4.5.3 Determinação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual

A concentração de peróxido de hidrogênio foi avaliada por espectrofotometria utilizando uma metodologia modificada por NOGUEIRA, *et al.* (2005). Neste procedimento o peróxido de hidrogênio reage com metavanadato de amônio, o que leva à formação do cátion peroxovanádio que absorve fortemente em 446 nm. Para tal análise será necessária a construção de curva padrão para quantificação do peróxido de hidrogênio residual. O peróxido de hidrogênio foi utilizado como padrão de calibração, obtendo-se curvas lineares na faixa compreendida entre 0 – 200 mg L<sup>-1</sup>. Os ensaios foram realizados em triplicata.

#### 4.5.4 Determinação de Fe (II) e Fe (III)

As determinações de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> foram realizadas via espectrofotômetro UV-Vis, utilizando-se metodologia fundamentada na reação de complexação entre Fe<sup>2+</sup> e o-fenantrolina, conforme metodologia da APHA-3500 (1995). O teor de Fe<sup>2+</sup> é determinado diretamente, enquanto que a concentração de Fe<sup>3+</sup> é avaliada após redução com hidroquinona. Em ambos os casos, íons ferrosos reagem com o-fenantrolina formando um composto intensamente colorido que pode ser medido por espectrofotometria na região do visível (508 nm). As concentrações serão

determinadas a partir de uma curva padrão, elaborada com solução de sulfato ferroso amoniacal  $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ . A curva de calibração está compreendida na faixa compreendida entre 0,4 a 4  $\text{mg L}^{-1}$ . Para ensaios foram realizados em triplicata.

#### 4.6 ESTUDOS CINÉTICOS APLICADOS PARA PROCESSO FENTON

Segundo Cavalcante (2005), apesar da quantidade e da diversidade de estudos realizados nas últimas décadas sobre a degradação de poluentes utilizando o reagente de Fenton, poucas pesquisas nas quais modelos cinéticos que descrevessem esta degradação foram propostos e validados. A dificuldade na proposição dos modelos é devido ao fato do elevado conjunto de reações consecutivas e paralelas envolvidas no processo Fenton resultando em uma complexa cinética de reação. Para superar esta dificuldade, a maior parte dos estudos cinéticos investiga a degradação de um único componente (LIN, *et al.*, 1999; HEREDIA, *et al.*, 2001; KANG, *et al.*, 2002; CHAN, *et al.*, 2003; CHU, *et al.*, 2004; BENINCÁ, *et al.*, 2012).

A seguir são apresentados os modelos matemáticos utilizados no presente trabalho.

##### 4.6.1 Cálculo do percentual da degradação de fenóis totais

O percentual da degradação de fenóis totais em função do tempo de reação foi calculado pela Equação (15):

$$\% \text{ Degradação de Fenóis (t)} = \left( 1 - \frac{C_{\text{Fenóis,t}}}{C_{\text{Fenóis,t=0}}} \right) \times 100 \quad (15)$$

$C_{\text{Fenóis,t}}$  : Concentração de fenóis totais em função do tempo de reação.

$C_{\text{Fenóis,t=0}}$ : Concentração de fenóis totais no início ( $t = 0$ ).

#### 4.6.2 Modelo matemático de Chan *et al.* (2003)

O modelo matemático de Chan *et al.* (2003) foi baseado na degradação de único componente, atrazina, utilizando os reagentes Fenton.

Para descrever a degradação de fenóis totais utilizando o processo Fenton foi utilizado modelo matemático proposto por Chan *et al.* (2003), conforme descrito pela Equação (16):

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \quad (16)$$

Onde C é a concentração de fenóis totais após tempo de reação t (segundos) e C<sub>0</sub> é a concentração de fenóis totais inicial. Os parâmetros ρ e σ são duas constantes características relacionadas à cinética de reação e à capacidade de oxidação.

No entanto, os parâmetros de interesse são ρ<sup>-1</sup> e σ<sup>-1</sup> que são respectivamente a taxa inicial de degradação de fenóis totais e a máxima conversão possível ou a máxima degradação de fenóis totais.

O significado físico das constantes (ρ<sup>-1</sup> e σ<sup>-1</sup>) pode ser obtido através da seguinte análise:

A derivada da Equação (16) em relação ao tempo obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{dC/C_0}{dt} = \frac{-\rho}{(\rho + \sigma t)^2} \quad (17)$$

Para a condição limite de tempo tendendo a zero, na Equação (17), obtém-se:

$$\left. \frac{dC/C_0}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} = -\frac{1}{\rho} \quad (18)$$

Portanto o inverso da constante  $\rho$  corresponde a uma taxa inicial de degradação de fenóis totais. Consequentemente quanto maior  $\rho^{-1}$ , mais rápida é a degradação de fenóis totais.

Para condição limite de tempo tendendo infinito resulta na Equação (19). Portanto, o inverso de  $\sigma$  corresponde à máxima conversão possível ou máxima degradação de fenóis totais.

$$\frac{1}{\sigma} = 1 - \frac{C_{t \rightarrow \infty}}{C_0} \quad (19)$$

#### 4.6.3 Modelo Cinético proposto por Heredia *et al.* (2001)

Heredia *et al.* (2001) estudaram a cinética de oxidação de dez compostos fenólicos pelo reagente Fenton. Os pesquisadores, a partir das taxas desaparecimento do poluente e do radical hidroxila, propuseram o modelo apresentado pela Equação (20) para descrever a degradação do ácido p-hidroxibenzóico.

$$\frac{[B]_0[H_2O_2]_0}{\left[-\frac{d[B]}{dt} - k_7[B][H_2O_2]\right]_0} = \frac{k_2}{k_1k_6} + [B]_0 \frac{k_6 + k_5R}{k_1k_6[Fe^{2+}]_0} \quad (20)$$

onde  $[B]_0$  é a concentração de poluente e  $R$  é a razão  $[H_2O_2]_0/[B]_0$ . As constantes de velocidade da Equação (20) referem-se às Equações (4) a (9).

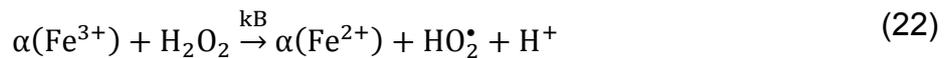
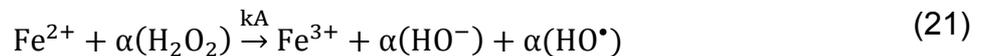
As constantes  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_5$  estão reportadas na literatura (TABELA 6). Os pesquisadores admitiram  $k_7 = 0$ , pois não observaram oxidação entre os compostos fenólicos com  $H_2O_2$  como apresentado na Equação (10).

Logo, objetivo deste modelo foi à obtenção do parâmetro  $k_6$ , que corresponde a constante de reação entre os radicais hidroxila e os compostos orgânico, no caso da presente pesquisa os fenóis totais.

#### 4.6.4 Modelo de Cinética Simplificada

Como o processo Fenton é constituído de várias reações, Benincá *et al.* (2012) propuseram um modelo de cinética simplificada visando ajustar os dados experimentais obtidos na degradação de solução do corante vermelho 4R-Ponceau, utilizando processo foto-Fenton.

No presente trabalho foi proposto um mecanismo para a degradação de fenóis totais utilizando o processo Fenton. O mecanismo consiste em três reações elementares representados pelas Equações (21), (22) e (23) descrevendo a cinética de consumo de  $\text{Fe}^{2+}$  e formação de  $\text{Fe}^{3+}$ , consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e degradação de fenóis totais.



O conjunto de equações diferenciais formado pelas equações (24), (25), (26) e (27) contém 4 parâmetros ajustáveis ( $k_A$ ,  $k_B$ ,  $k_C$  e  $\alpha$ ) e foi utilizado para descrever o comportamento cinético da degradação de fenóis totais, pelo processo Fenton. Para a resolução desse sistema de equações diferenciais, é necessário que se conheça as condições iniciais de cada equação, ou seja, as concentrações iniciais de cada componente. Inicialmente, se conhece as concentrações iniciais  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e fenóis totais.

$$\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = -k_A[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2]^\alpha + \alpha(k_B)[\text{Fe}^{3+}]^\alpha[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (24)$$

$$\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = k_A[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2]^\alpha - \alpha(k_B)[\text{Fe}^{2+}]^\alpha[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (25)$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -\alpha(k_A)[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2]^\alpha - k_B[\text{Fe}^{3+}]^\alpha[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (26)$$

$$\frac{d[\text{Fenóis Totais}]}{dt} = -k_c[\text{HO}_2^\bullet][\text{Fenóis Totais}] = -k'_c[\text{Fenóis Totais}] \quad (27)$$

Para Equação (27) foi feita uma consideração. Foi admitido que a concentração do radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) não se altera com tempo de reação, ou seja, a concentração mantém-se constante.

Os parâmetros do modelo foram estimados pelo ajuste de dados experimentais ao modelo por meio da minimização da seguinte função objetivo, que foi a soma dos quadrados dos erros relativos, apresentado na Equação (28):

$$\text{fob} = \sum_0^{\text{NOBS}} \sum_1^{\text{NC}} \left( \frac{w_{io}^{\text{exp}} - w_{io}^{\text{calc}}}{w_{io}^{\text{exp}}} \right)^2 \quad (28)$$

Um algoritmo foi desenvolvido no programa MATLAB para o procedimento de estimativa dos parâmetros. A sub-rotina “ode23s” (Matlab library tools) resolve o cálculo do sistema de equações diferenciais por Runge-Kutta foi utilizada para resolver numericamente as equações diferenciais e a sub-rotina “fminsearch” (Matlab library tools) foi utilizada para a minimização da função objetivo, ou seja, soma do quadrado dos erros relativos.

#### 4.7 TESTE DE TOXICIDADE

Os bioensaios de toxicidade permitem caracterizar a toxicidade de substâncias químicas no meio ambiente, pela exposição de organismos vivos (bioindicadores) a estas substâncias em função da elevada sensibilidade a efeitos tóxicos em seu ambiente.

Teste de fitotoxicidade utilizando *Lactuca sativa* apresenta várias vantagens. Primeiro, o teste é simples, rápido, confiável. Segundo, não é uma técnica cara e não necessita de equipamentos “sofisticados”. Por fim, as plantas podem ser mais

sensíveis ao stress ambiental do que outros organismos-teste (GOPALAN, 1999; VALERIO *et al.*, 2007). *L.sativa* é uma das espécies de plantas recomendada pelas organizações para teste padrão de toxicidade (ISO, 1995; US EPA, 1996; OECD, 2003). Muitos pesquisadores têm empregado *Lactuca sativa* em seus estudos (SOUZA, 2005; GINOS, *et al.*, 2006; KUMMEROVÁ e KMENTOVÁ, 2004; BELTRAMI, *et al.*, 1999; GARCIA, 2006; VALERIO, *et al.*, 2007, PALACIOS, 2009; CHARLES, *et al.*, 2011; HIMANEN, *et al.*, 2012).

O teste de fitotoxicidade foi feito para o planejamento experimental 2<sup>2</sup> e ponto central. Logo, foram feito cinco experimentos de 60 minutos de reação Fenton. Em seguida, o pH da solução foi ajustado para faixa 7,0, afim de garantir que não haja mais reação. Em seguida, foi feito as diluições de acordo com o procedimento proposto por Sobrero e Ronco (2004) (Anexo 2). Após 120 horas, foram contabilizados o percentual de germinação de sementes. A partir das sementes germinadas foram medidos os comprimentos da raiz e da radícula.

A percentagem de germinação absoluta das sementes de alface foi calculada através da Equação (29):

$$\% \text{ Germinação Absoluta} = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ de sementes que germinaram}}{\text{n}^{\circ} \text{ de sementes totais}} * 100 \quad (29)$$

O índice de germinação (IG) é um parâmetro que agrega ao percentual de germinação o percentual de crescimento da raiz da alface quando exposta à substância em questão, Equação (30):

$$\text{IG} = \frac{(\% \text{ Germinação}) * (\% \text{ Crescimento da raiz})}{100} \quad (30)$$

Para observar a influência do efluente em relação ao crescimento da raiz foi calculado o percentual da inibição do crescimento da raiz em relação ao controle negativo, através da Equação (31):

$$\% \text{ Inibição do crescimento relativo da raiz} = \frac{\text{MCRC} - \text{MCRA}}{\text{MCRC}} \quad (31)$$

MCRA: Média do comprimento da raiz da amostra

MCRC: Média do comprimento da raiz do controle

Para determinação do percentual da inibição do crescimento da radícula, em relação ao comprimento da radícula do controle negativo, foi calculado pela Equação (32):

$$\% \text{ Inibição do crescimento relativo da radícula} = \frac{\text{MCRdA} - \text{MCRdC}}{\text{MCRdC}} \quad (32)$$

MCRdA: Média do comprimento da radícula da amostra

MCRdC: Média do comprimento da radícula do controle

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo está organizado pelas seguintes etapas: Caracterização do efluente, aplicação do processo Fenton e foto-Fenton, influência das concentrações dos reagentes  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$  no processo Fenton e fitotoxicidade.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

O efluente, água ácida retificada foi coletada em junho de 2012, na Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR), localizada em Araucária/Pr. A caracterização do efluente encontra-se na TABELA 11.

TABELA 11 - CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE E LIMITES PARA LANÇAMENTO DO EFLUENTE SEGUNDO A RESOLUÇÃO DO CONAMA 430/2011.

PARÂMETROS	UNIDADE DE MEDIDA	EFLUENTE	PADRÕES PARA LANÇAMENTO DE EFLUENTES (CONAMA 430/2011)
Cor Aparente <sup>a</sup>	mg Pt L <sup>-1</sup>	80,00	
Cor Verdadeira <sup>a</sup>	mg Pt L <sup>-1</sup>	60,00	
Demanda Bioquímica de Oxigênio <sup>b</sup>	mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	44,69 ± 4,5	
Demanda Química de Oxigênio <sup>b</sup>	mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	180,36 ± 18	
Nitrogênio Amoniacal <sup>b</sup>	mg NH <sub>3</sub> -N L <sup>-1</sup>	20,96	20,00
Sulfeto <sup>b</sup>	mg S <sup>2-</sup> L <sup>-1</sup>	14,46	1,00
Sólidos Suspensos Totais <sup>b</sup>	mg L <sup>-1</sup>	< 10,00	
Sólidos Totais <sup>b</sup>	mg L <sup>-1</sup>	140,50	
Óleos e Graxas <sup>b</sup>	mg L <sup>-1</sup>	< 10,00	20,00
pH <sup>c</sup>		7,88	5 – 9
Condutividade <sup>c</sup>	µS cm <sup>-1</sup>	230	
Turbidez <sup>c</sup>	NTU	3,83	
Carbono Orgânico Dissolvido <sup>d</sup>	mg C L <sup>-1</sup>	288,80 ± 14,4	
Fenóis Totais <sup>c</sup>	mg L <sup>-1</sup>	263,5 ± 3,8	0,5

Os ensaios foram realizados nos seguintes laboratórios: a – LGCPA/UEM; b – CEPPA/UFPR; c – LATOS/UFPR; d – LABEAM/UFPR

Os valores de pH e dos óleos minerais da água ácida retificada estão de acordo com os padrões de lançamento de efluentes, segundo a Resolução do CONAMA 430/2011, para despejos industriais. O pH do efluente encontra-se maior do que 7 devido a adição de soda cáustica para a remoção de gás amônia na torre retificadora.

Entretanto, a concentração do nitrogênio amoniacal, sulfeto e fenóis totais apresentam valores acima dos padrões de lançamento de efluente. É importante destacar a concentração de fenóis totais com valor de 263 mg L<sup>-1</sup>, enquanto a concentração máxima para lançamento é de 0,5 mg L<sup>-1</sup>. Para o estado de São Paulo, indústrias contendo efluentes fenólicos ligados à rede pública de coleta de esgoto devem reduzir o índice de fenóis para abaixo de 5,0 mg L<sup>-1</sup> (CETESB, 2009).

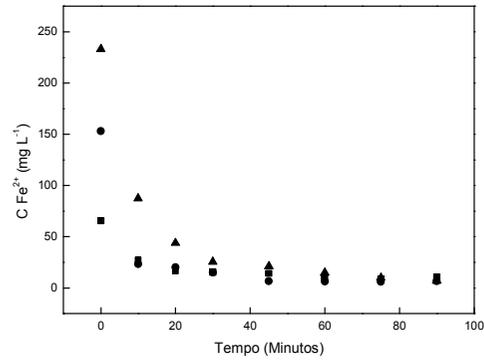
A relação DQO/DBO apresentou valor 4,0, o que indica que este efluente apresentou baixa biodegradabilidade, o que de acordo com Jardim e Canela (2004) indica que o tratamento biológico não seria adequado para o seu tratamento. Logo, a oxidação química apresenta-se como uma alternativa promissora para o tratamento da água ácida retificada.

Para outros parâmetros como cor verdadeira, turbidez, DBO e COT não foram encontrados valores estabelecidos para lançamento de efluente, segundo a Resolução do CONAMA 430/2011.

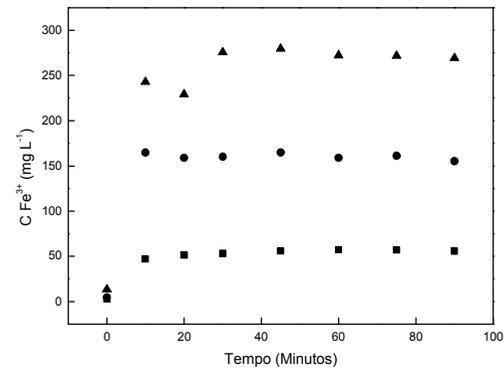
## 5.2 PROCESSO FENTON

A FIGURA 3 apresenta o comportamento da concentração de ferro, peróxido, fenóis totais e pH durante o processo Fenton.

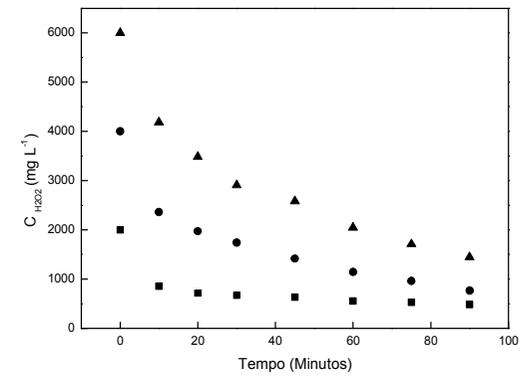
(a)



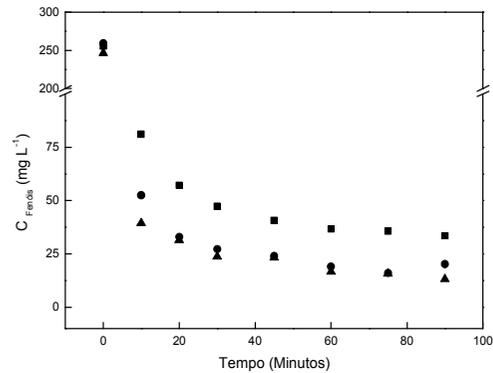
(b)



(c)



(d)



(e)

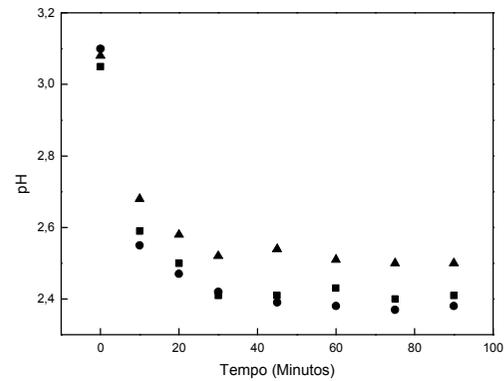


FIGURA 3 – MONITORAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE  $\text{Fe}^{2+}$  (a),  $\text{Fe}^{3+}$  (b),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (c), fenóis totais (d), pH (e) PARA O PROCESSO FENTON UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES INICIAIS DOS REAGENTES ■ ( $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2 \text{ g L}^{-1}$ ,  $C_{\text{Fe}^{2+}} = 73,7 \text{ mg L}^{-1}$ ); ● ( $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $C_{\text{Fe}^{2+}} = 147 \text{ mg L}^{-1}$ ); ▲ ( $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6 \text{ g L}^{-1}$ ,  $C_{\text{FeSO}_4} = 221 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Pela FIGURA 3, observa-se a ocorrência de dois estágios de oxidação no processo Fenton. No início, o íon ferroso, FIGURA 3(a), reagiu rapidamente com o peróxido de hidrogênio formando uma grande quantidade de radicais hidroxila, que reagiram rapidamente com os poluentes, neste caso, fenóis totais FIGURA 3(d) degradando-os em pouco tempo (fase  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). De acordo com Malik e Saha (2003), a formação dos íons férricos FIGURA 3(b) podem reagir com o peróxido ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para produzir radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2^\cdot$ ) e íon ferroso. Pela TABELA 12, a partir de 20 minutos de reação Fenton, houve uma diminuição na concentração de fenóis totais, sendo este decréscimo mais pronunciado nos 10 minutos iniciais de reação. Logo, a taxa do segundo estágio (fase  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) é menor que a do primeiro estágio (fase  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ).

TABELA 12 – CONCENTRAÇÃO E DEGRADAÇÃO DOS FENÓIS TOTAIS PARA PROCESSO FENTON.

Tempo (Minutos)	A $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2 \text{ g L}^{-1}$ , $C_{\text{Fe}^{2+}} = 73,7 \text{ mg L}^{-1}$		B $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 4 \text{ g L}^{-1}$ , $C_{\text{Fe}^{2+}} = 147 \text{ mg L}^{-1}$		C $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6 \text{ g L}^{-1}$ , $C_{\text{Fe}^{2+}} = 221 \text{ mg L}^{-1}$	
	$C_{\text{Fenóis}}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Degradação (%)	$C_{\text{Fenóis}}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Degradação (%)	$C_{\text{Fenóis}}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Degradação (%)
0	255 <sup>a</sup>	0	259 <sup>a</sup>	0	246 <sup>a</sup>	0
10	81,1 <sup>b</sup>	68,24	52,5 <sup>b</sup>	79,74	39,4 <sup>b</sup>	83,99
20	57,2 <sup>c</sup>	77,61	33,0 <sup>c</sup>	87,28	31,4 <sup>c</sup>	87,24
30	47,3 <sup>d</sup>	81,46	27,2 <sup>cd</sup>	89,52	23,7 <sup>cd</sup>	90,39
45	40,6 <sup>e</sup>	84,09	23,9 <sup>de</sup>	90,77	23,3 <sup>cd</sup>	90,55
60	36,6 <sup>ef</sup>	85,66	20,2 <sup>de</sup>	92,22	16,7 <sup>d</sup>	93,23
75	35,6 <sup>ef</sup>	86,07	19,0 <sup>e</sup>	92,66	15,6 <sup>d</sup>	93,65
90	33,5 <sup>f</sup>	86,88	16,0 <sup>e</sup>	93,81	13,1 <sup>d</sup>	94,70

Resultado expressos com a média da triplicata dos experimentos, em que as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças ( $p < 0,05$ ) para Teste de Tukey

Observou-se uma queda acentuada no início do processo da concentração de fenóis totais. Pela TABELA 12, foi possível observar que a partir de 45 minutos de reação Fenton, a concentração de fenóis totais não houve diferença significativa com 95% de confiança ( $p < 0,05$ ), entre os tempos de 45 a 90 minutos. Analisando pela FIGURA 3(c), a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aplanou, a partir de 45 minutos. Segundo Lin *et al.*, 1999, isso ocorre, devido a ausência de ferro livre para reagir com  $\text{H}_2\text{O}_2$  interrompendo o processo oxidativo.

Em 90 minutos de reação houve um decréscimo significativo de fenóis totais aproximadamente 94% (experimentos B e C), sendo a concentração remanescente

de fenóis totais em torno de  $16 \text{ mg L}^{-1}$  (experimento B) e  $13 \text{ mg L}^{-1}$  (experimento C). Entretanto, estas concentrações foram superiores a permitida pela legislação de acordo com o CONAMA 430 / 2011 que corresponde a  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  para despejos industriais.

Os experimentos B e C apresentaram praticamente o mesmo desempenho em relação à degradação de fenóis totais, 93,81% e 94,70%, respectivamente. Desta forma, pode-se concluir que mesmo com aumento de concentração de reagentes  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{FeSO}_4$ , não houve melhora significativa na degradação de fenóis totais, como indica o experimento C.

A outra variável avaliada foi o pH do efluente, sendo que o mesmo foi ajustado para 3,0 no início do processo, pois alguns estudos realizados por (ANDREOZZI, *et al.*, 1999; LIN *et al.*, 1999; MALIK e SAHA, 2003) indicaram que este valor de pH seria mais favorável ao processo Fenton.

No início da reação Fenton, houve uma queda no valor do pH e após 30 minutos de reação permaneceu constante na faixa 2,4 – 2,5. É possível que a queda acentuada do pH no início do processo deva-se a formação de íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Logo, estes íons férricos reagem com o peróxido de hidrogênio Equação (6), favorecendo a formação de  $\text{H}^+$  e colaborando com a queda no valor de pH. Os pesquisadores Kavitha e Palanivelu (2004) e Burbano, *et al.* (2005) observaram este mesmo comportamento em relação ao pH.

### 5.3 PROCESSO FOTO-FENTON

Para o processo foto-Fenton também foi realizado o monitoramento da concentração de ferro,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH e fenóis totais (FIGURA 4).

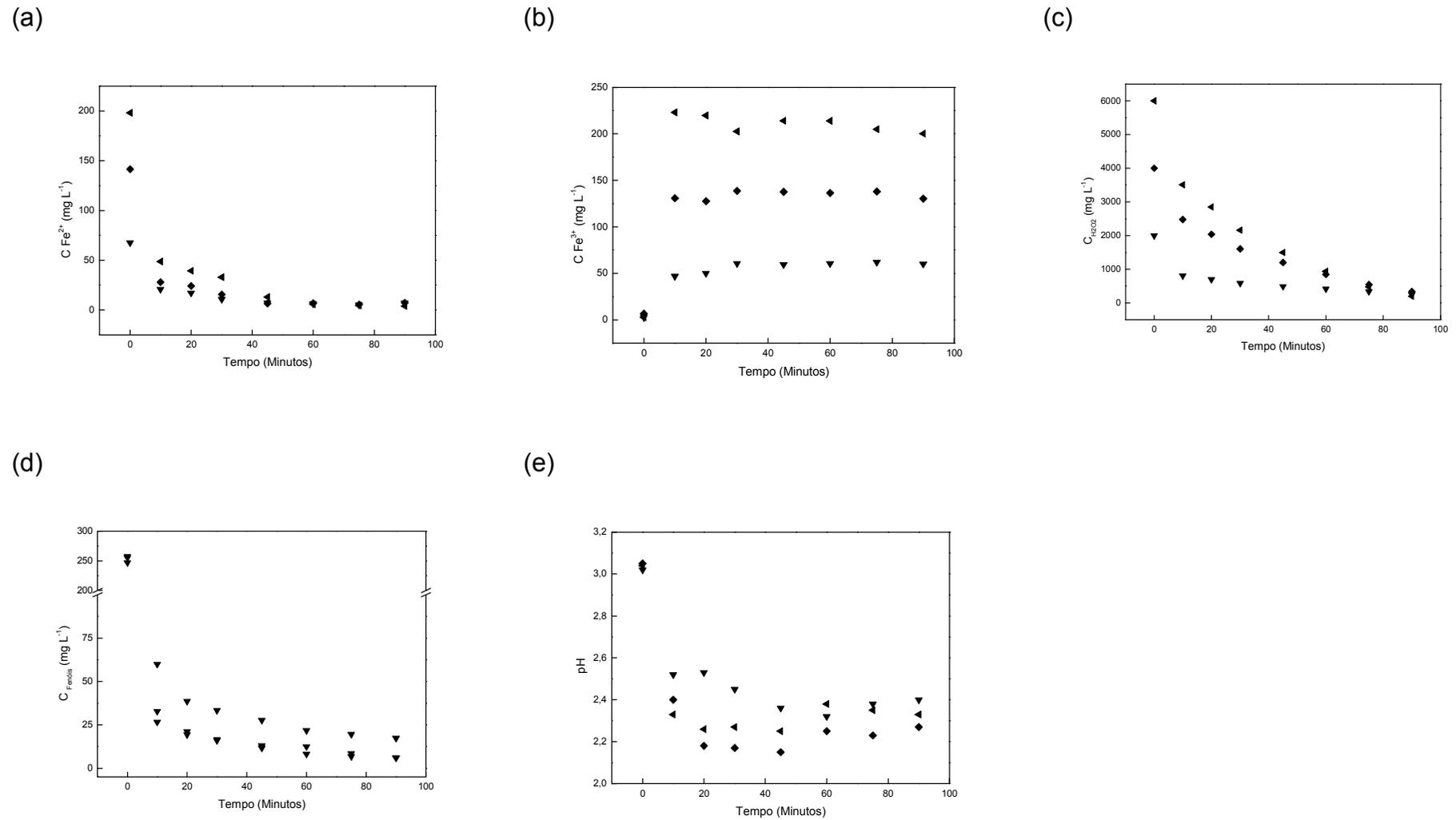


FIGURA 4 – MONITORAMENTO DA CONCENTRAÇÃO  $Fe^{2+}$  (a),  $Fe^{3+}$  (b),  $H_2O_2$  (c), FENÓIS TOTAIS (d) E pH (e) PARA PROCESSO FOTO-FENTON ▼ ( $C_{H_2O_2} = 2 \text{ g L}^{-1}$ ,  $C_{Fe^{2+}} = 73,7 \text{ mg L}^{-1}$ ), ◆ ( $C_{H_2O_2} = 4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $C_{Fe^{2+}} = 147 \text{ mg L}^{-1}$ ); ◄ ( $C_{H_2O_2} = 6 \text{ g L}^{-1}$ ,  $C_{Fe^{2+}} = 221 \text{ mg L}^{-1}$ ).

O comportamento do consumo de  $\text{Fe}^{2+}$  e formação de  $\text{Fe}^{3+}$  do processo foto-Fenton foi similar ao processo Fenton, FIGURA 4(a), demonstrando a ocorrência das duas fases de oxidação também para processo foto-Fenton.

Em relação à concentração do peróxido de hidrogênio, observa-se pela FIGURA 4(c) que a sua concentração diminui com o tempo, mesmo não havendo uma diminuição da concentração de fenóis totais significativa. Esse consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser atribuído a fotólise do peróxido de hidrogênio, que é responsável pela elevada taxa de consumo deste reagente.

A degradação dos fenóis totais durante o processo foto-Fenton foi similar ao processo Fenton. Observou-se uma queda acentuada na concentração de fenóis totais no início da reação foto-Fenton. Após, aproximadamente 60 minutos de reação não houve diferença significativa entre as concentrações de fenóis totais nos tempos subsequentes, como indica a TABELA 13.

TABELA 13 – CONCENTRAÇÃO E DEGRADAÇÃO DOS FENÓIS TOTAIS PARA PROCESSO FOTO-FENTON.

Tempo (Minutos)	D $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2 \text{ g L}^{-1}$ , $C_{\text{Fe}^{2+}} = 73,7 \text{ mg L}^{-1}$		E $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 4 \text{ g L}^{-1}$ , $C_{\text{Fe}^{2+}} = 147 \text{ mg L}^{-1}$		F $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6 \text{ g L}^{-1}$ , $C_{\text{Fe}^{2+}} = 221 \text{ mg L}^{-1}$	
	$C_{\text{Fenóis}}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Degradação (%)	$C_{\text{Fenóis}}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Degradação (%)	$C_{\text{Fenóis}}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Degradação (%)
0	257 <sup>a</sup>	0	255 <sup>a</sup>	0	247 <sup>a</sup>	0
10	60,0 <sup>b</sup>	76,68	32,8 <sup>b</sup>	87,15	26,6 <sup>b</sup>	89,22
20	38,6 <sup>c</sup>	84,98	21,1 <sup>c</sup>	91,74	19,4 <sup>c</sup>	92,13
30	33,4 <sup>d</sup>	87,02	16,0 <sup>d</sup>	93,74	16,7 <sup>cd</sup>	93,25
45	27,8 <sup>e</sup>	89,20	11,7 <sup>de</sup>	95,42	13,0 <sup>de</sup>	94,75
60	21,8 <sup>f</sup>	91,53	8,19 <sup>ef</sup>	96,79	12,5 <sup>de</sup>	94,92
75	19,5 <sup>fg</sup>	92,42	6,81 <sup>ef</sup>	97,33	8,49 <sup>ef</sup>	96,56
90	17,3 <sup>g</sup>	93,28	6,12 <sup>f</sup>	97,60	5,99 <sup>f</sup>	97,58

Resultado expressos com a média da triplicata dos experimentos, em que as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças ( $p < 0,05$ ) para Teste de Tukey

Observou-se também que não houve variação significativa na degradação dos fenóis totais com a variação da concentração dos reagentes (experimentos E e F). Logo, conclui-se que com o aumento nas concentrações de reagentes não houve aumento significativo na degradação de fenóis totais.

Em 90 minutos de reação do processo foto-Fenton, a concentração de fenóis totais remanescente foi de  $6 \text{ mg L}^{-1}$  (experimentos E e F), o que representou 97% de

degradação de fenóis totais. Apesar dos melhores resultados obtidos com o processo foto-Fenton em relação ao processo Fenton o valor remanescente ( $6 \text{ mg L}^{-1}$ ) ainda é elevado de acordo com a Resolução do CONAMA 430/2011 (limite máximo de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ).

#### 5.4 COMPARAÇÃO ENTRE O PROCESSO FENTON E FOTO-FENTON

Observa-se que a concentração inicial do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  afetou de forma similar os processos Fenton e foto-Fenton. Houve um aumento significativo na degradação dos fenóis totais ao aumentar a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  de  $2 \text{ g L}^{-1}$  para  $4 \text{ g L}^{-1}$  e de  $73,7 \text{ g L}^{-1}$  para  $147 \text{ g L}^{-1}$ , respectivamente. Entretanto acima destes valores não houve alteração significativa na degradação dos fenóis totais. O aumento na concentração dos reagentes ocasiona um aumento nas velocidades de reação, entretanto além deste aumento não ser significativo ocasiona também um aumento de custo com os reagentes.

Os processos Fenton e foto-Fenton demonstraram ser capazes de degradar os fenóis totais com valores superiores a 90%. Entretanto, como em ambos os processos há a necessidade de uma etapa subsequente para a redução da concentração de fenóis totais visando atender a Resolução CONAMA 430 optou-se em trabalhar na próxima etapa com o processo Fenton.

Um dos grandes limitantes para a aplicação industrial de qualquer processo oxidativo que utiliza a radiação UV é o custo da energia elétrica utilizada pelas lâmpadas. Baycan *et al.* (2005) relataram que o custo total (investimento e operação) para remoção de 80% do carbono orgânico total de efluentes contendo fenol ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ), é de  $20 \text{ Euro/m}^3$ , pelo processo UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  num reator UV de superfície livre (UV-FSR).

#### 5.5 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE $\text{H}_2\text{O}_2$ E $\text{FeSO}_4$ NA DEGRADAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS NO PROCESSO FENTON

Para uma melhor avaliação da influência das concentrações iniciais dos reagentes Fenton, foi proposto um planejamento experimental completo  $2^2$ .

Este planejamento foi constituído por variáveis independentes concentrações iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , que foram obtidos com base no estudo preliminar ( $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2$

a  $6 \text{ g L}^{-1}$  e  $C_{\text{Fe}^{2+}} = 73,7 \text{ a } 221 \text{ mg L}^{-1}$ ). A resposta avaliada foi a degradação de fenóis totais após 30, 60 e 90 minutos de reação.

Os níveis adotados no planejamento experimental, bem como os valores reais e as respostas obtidas estão apresentados na TABELA 14.

TABELA 14 – NÍVEIS UTILIZADOS PARA PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA PROCESSO FENTON E RESPOSTA DEGRADAÇÃO DE FENOIS TOTAIS.

EXPERIMENTO	VALORES REAIS		VALORES CODIFICADOS		% DEGRADAÇÃO DE FENOIS TOTAIS		
	$C_{\text{H}_2\text{O}_2} (\text{g L}^{-1})$	$C_{\text{Fe}^{2+}} (\text{mg L}^{-1})$	Pe	Fe	30 min	60 min	90 min
F(-,-)	2	73,7	-1	-1	82,99	86,55	88,27
F(+,-)	4	73,7	1	-1	84,45	88,10	90,09
F(-,+)	2	147	-1	1	87,45	90,48	91,82
F(+,+)	4	147	1	1	90,20	92,21	94,02
F(0,0)1	3	111	0	0	87,63	90,07	91,54
F(0,0)2	3	111	0	0	88,61	91,02	92,54
F(0,0)3	3	111	0	0	88,14	90,56	91,72
F(-1,41;0)	1,6	111	-1,41	0	83,39	87,02	88,46
F(+1,41;0)	4,4	111	1,41	0	90,39	92,44	93,27
F(0;-1,41)	3	59	0	-1,41	83,45	86,57	88,68
F(0;+1,41)	3	162	0	1,41	90,29	93,01	94,45

### 5.5.1 Efeito das concentrações iniciais de $\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{2+}$ na degradação de fenóis totais

A análise dos efeitos principais das variáveis estudadas e suas interações estão apresentadas na TABELA 15 e podem ser melhor visualizadas na FIGURA 5.

TABELA 15 – EFEITOS PRINCIPAIS E DE INTERAÇÕES DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO FENTON EM 60 MINUTOS DE REAÇÃO.

	EFEITO	ERRO PADRÃO	t(3)	p
<b>Média</b>	<b>89,86</b>	<b>0,3760</b>	<b>239,0</b>	<b>0,0000</b>
Pe	1,65	0,9947	1,655	0,1966
<b>Fe</b>	<b>4,02</b>	<b>0,9947</b>	<b>4,041</b>	<b>0,0273</b>
Pe x Fe	0,09	0,9947	0,0892	0,9345

Os valores estatisticamente significativos a 95 % de confiança ( $p < 0,05$ ) estão em negrito.

Pe – valor codificado de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Fe – valor codificado de  $\text{Fe}^{2+}$ .

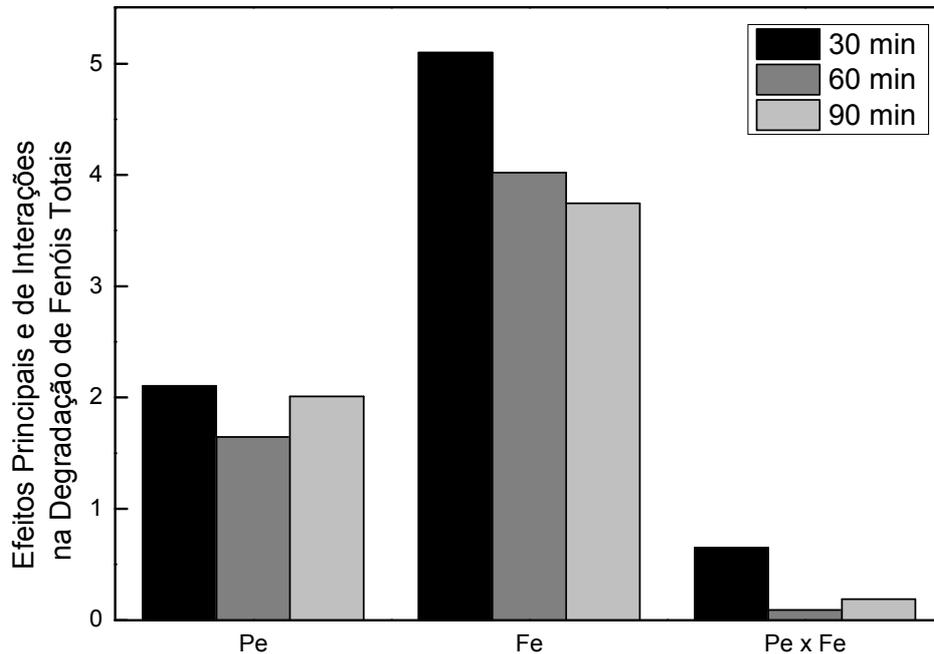


FIGURA 5 – EFEITOS PRINCIPAIS E DE INTERAÇÕES DAS VARIÁVEIS DO PLANEJAMENTO COMPLETO  $2^2$  AO LONGO DA REAÇÃO FENTON.

Em 30, 60 e 90 minutos de reação Fenton, observou-se que apenas Fe (concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  codificado) apresentou um efeito estatisticamente significativo a 95% de confiança. Isso ocorreu devido o  $\text{Fe}^{2+}$  ser o reagente limitante da reação Fenton. A FIGURA 5 indica que os efeitos do aumento das concentrações iniciais dos reagentes ( $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ) foram positivos em todos os tempos de amostragem. E que a interação Pe x Fe apresentou um pequeno efeito positivo, mas que não foi estatisticamente significativo.

5.5.2 Verificação de um modelo empírico para a degradação de fenóis totais em função das concentrações iniciais dos reagentes ( $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ).

Pela análise de efeitos das variáveis, somente o efeito da concentração inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  foi significativo, foi proposto um modelo empírico linear para degradação de fenóis totais. Para a reação Fenton foi considerado apenas como variáveis as concentrações iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e de  $\text{Fe}^{2+}$ , foram calculados os coeficientes de

regressão e aplicou a análise de variância (ANOVA) da resposta de degradação de fenóis totais após 60 minutos de reação Fenton. Os resultados estão apresentados nas TABELAS 16 e 17.

TABELA 16 – COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA PROCESSO FENTON EM 60 MINUTOS.

	COEFICIENTES DE REGRESSÃO	ERRO PADRÃO	t(3)	p	-95,%	+95,%
<b>Média</b>	<b>89,86</b>	<b>0,38</b>	<b>239,01</b>	<b>0,0000</b>	<b>88,66</b>	<b>91,05</b>
Pe	1,65	0,99	1,65	0,1966	-0,76	2,41
<b>Fe</b>	<b>4,02</b>	<b>0,99</b>	<b>4,04</b>	<b>0,0273</b>	<b>0,43</b>	<b>3,59</b>
Pe x Fe	0,09	0,99	0,09	0,9345	-1,54	1,63

Em negrito, estão apresentados os valores estatisticamente significativos a 95 % de confiança ( $p < 0,05$ ).

Observando a TABELA 16 é possível perceber que somente a média e o coeficiente de regressão Fe foram estatisticamente significativo a 95% de confiança ( $p < 0,05$ ).

A TABELA 17 apresenta os resultados da ANOVA para degradação de fenóis totais. Por esta análise foi possível verificar que o modelo pode ser usado para fins preditivos, uma vez que o mesmo apresentou um coeficiente de determinação de 0,98 com uma percentagem de variância explicada de 93,89%. O teste F mostrou que o valor de  $F_{\text{Calculado}} = 24,06$  é maior que o valor  $F_{\text{Tabelado}} (F_{3;3;0,05} = 9,28)$ , aproximadamente 2,6 vezes, com 95% de confiança mostrando que o modelo foi ajustado para esta variável.

TABELA 17 - TABELA ANOVA PARA PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA 60 MINUTOS DE REAÇÃO FENTON.

FONTES DE VARIÇÃO	SOMA DOS QUADRADOS	GRAUS DE LIBERDADE	QUADRADO MÉDIO	$F_{\text{CALCULADO}}$	p-VALOR
Regressão	21,40	4	5,35	24,06	0,04
Resíduos	0,44	2	0,22		
Total	21,84	6	3,64		
%Variância explicada			$R^2$	$F_{3,3,0,05}$	
93,89			0,9796		9,28

O modelo empírico obtido está apresentado na Equação (33):

Degradação Fenóis (%)

$$= (89,86 \pm 0,38) + (1,65 \pm 0,99)Pe + (4,02 \pm 0,99)Fe \quad (33)$$

$$+ (0,09 \pm 0,99)Pe \times Fe$$

A FIGURA 6 mostra os valores experimentais em função dos valores preditos (modelo). Pode-se concluir que o modelo de 1ª ordem prevê bem a degradação de fenóis totais frente a variação das concentrações de  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$ .

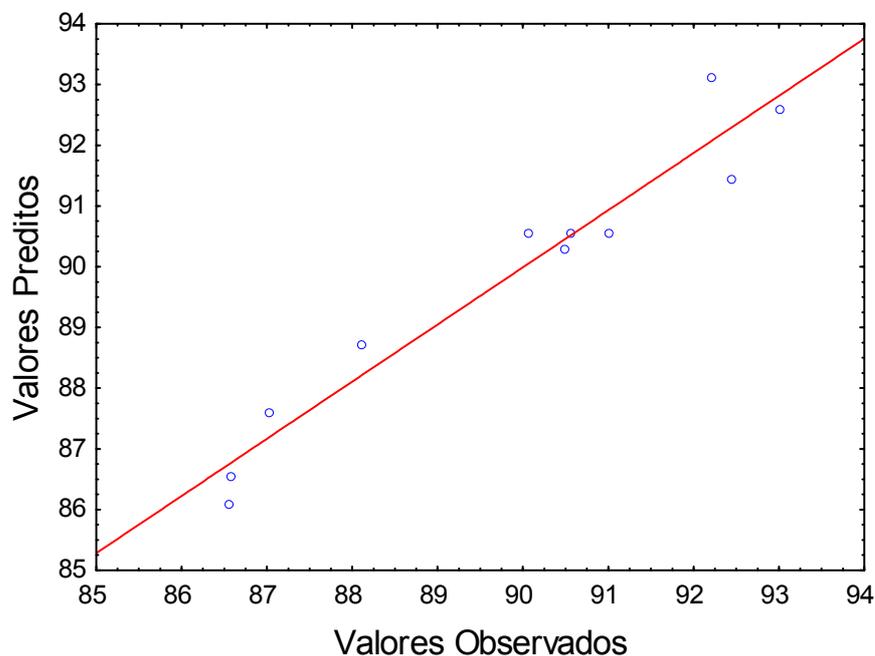
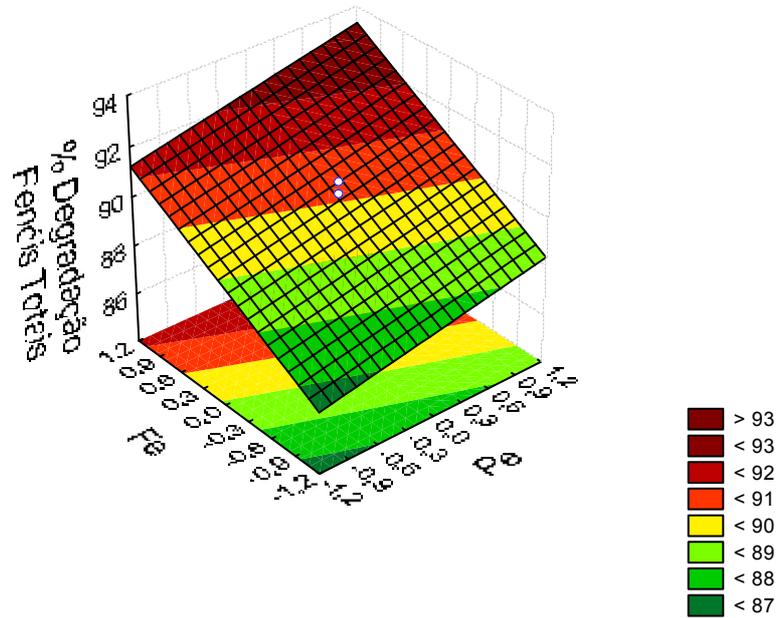


FIGURA 6 – VALORES OBSERVADOS VERSUS PREDITOS PARA DEGRADAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS PARA PROCESSO FENTON.

A partir do modelo obtido na Equação (33), foi então possível obter as superfícies de resposta para analisar as melhores condições das concentrações iniciais de reagentes ( $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$ ) que levam a um maior valor de degradação de fenóis totais. A superfície de resposta obtida para 60 minutos de reação Fenton está apresentada na FIGURA 7.

(a)



(b)

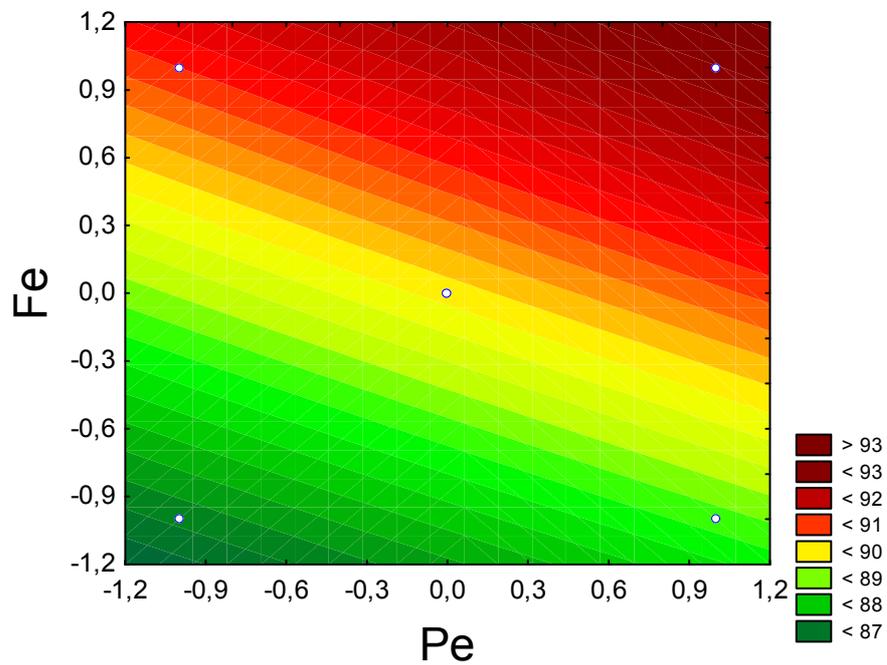


FIGURA 7 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA DEGRADAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES INICIAIS DOS REAGENTES ( $\text{H}_2\text{O}_2$  E  $\text{Fe}^{2+}$ ) (a) E CURVA DE CONTOURNO PARA DEGRADAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES INICIAIS DOS REAGENTES ( $\text{H}_2\text{O}_2$  E  $\text{Fe}^{2+}$ ).

Pela FIGURA 7, a superfície de resposta para degradação de fenóis totais mostrou que a melhor degradação ocorre nos níveis superiores de  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$ , ou seja,  $C_{H_2O_2} = 4 \text{ g L}^{-1}$  e  $C_{Fe^{2+}} = 147 \text{ mg L}^{-1}$ .

### 5.5.3 Cálculo dos valores de percentagem de degradação de fenóis totais pelo modelo e seus desvios relativos

O cálculo dos valores de percentagem de degradação de fenóis totais utilizou o modelo empírico, Equação 29, mas somente com os coeficientes significativos.

O cálculo dos valores de percentagem foi realizado para 60 minutos e a TABELA 18 apresenta os valores experimentais, os previstos pelo modelo para a degradação de fenóis totais, os desvios absoluto e relativo para cada ensaio do DCCR (Delineamento composto central rotacional). As Equações (34) e (35) são referentes aos desvios.

$$\text{Desvio} = Y^{\text{Exp}} - Y^{\text{Modelo}} \quad (34)$$

$$\text{Desvio Relativo} = \frac{Y^{\text{Exp}} - Y^{\text{Modelo}}}{Y^{\text{Modelo}}} \quad (35)$$

Pode-se observar que os desvios foram baixos na região desejada em que as atividades estão maximizadas. No entanto, no ensaio F(+,+) apresentou o maior desvio relativo (-5,82%) mostrando que o modelo não se ajusta para maiores valores na resposta.

TABELA 18 – VALORES DA DEGRADAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS, PREVISTA PELO MODELO E DESVIOS PARA O DCCR.

EXPERIMENTO	DEGRADAÇÃO EXPERIMENTAL	DEGRADAÇÃO PREVISTA	DESVIO	DESVIO RELATIVO (%)
F(-,-)	86,55	83,52	3,03	3,50
F(+,-)	88,10	89,00	-0,90	-1,02
F(-,+)	90,48	92,10	-1,62	-1,79
F(+,+)	92,21	97,58	-5,37	-5,82
F(0,0)1	90,07	90,55	-0,48	-0,53
F(0,0)2	91,02	90,55	0,46	0,51
F(0,0)3	90,56	90,55	0,01	0,01
F(-1,41;0)	87,02	86,68	0,34	0,39
F(+1,41;0)	92,44	94,42	-1,97	-2,13
F(0;-1,41)	86,57	84,50	2,07	2,39
F(0;+1,41)	93,01	96,60	-3,59	-3,86

## 5.6 MODELAGEM PARA PROCESSO FENTON

Devido o processo Fenton envolver muitas reações, é necessário recorrer a modelos para descrever o comportamento da degradação do poluente, consumo dos reagentes, formação de intermediários.

### 5.6.1 Modelo Matemático de Chan *et al.* (2003) para Degradação de Fenóis Totais

O modelo matemático de Chan *et al.* (2003) descreve a degradação para um componente, nesta caso, a concentração de fenóis totais.

A modelagem dos resultados obtidos para a degradação de fenóis totais para o processo Fenton e a otimização processo Fenton foi utilizado o modelo matemático proposto por Chan *et al.* (2003), que é descrito pela Equação (16).

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \quad (16)$$

Os parâmetros de interesse são  $\rho^{-1}$  e  $\sigma^{-1}$  que são respectivamente taxa inicial de degradação de fenóis totais e máxima conversão possível ou máxima degradação de fenóis totais.

A FIGURA 8 apresenta o ajuste obtido pelo modelo matemático de Chan *et al.* (2003) aos dados experimentais obtidos no processo Fenton.

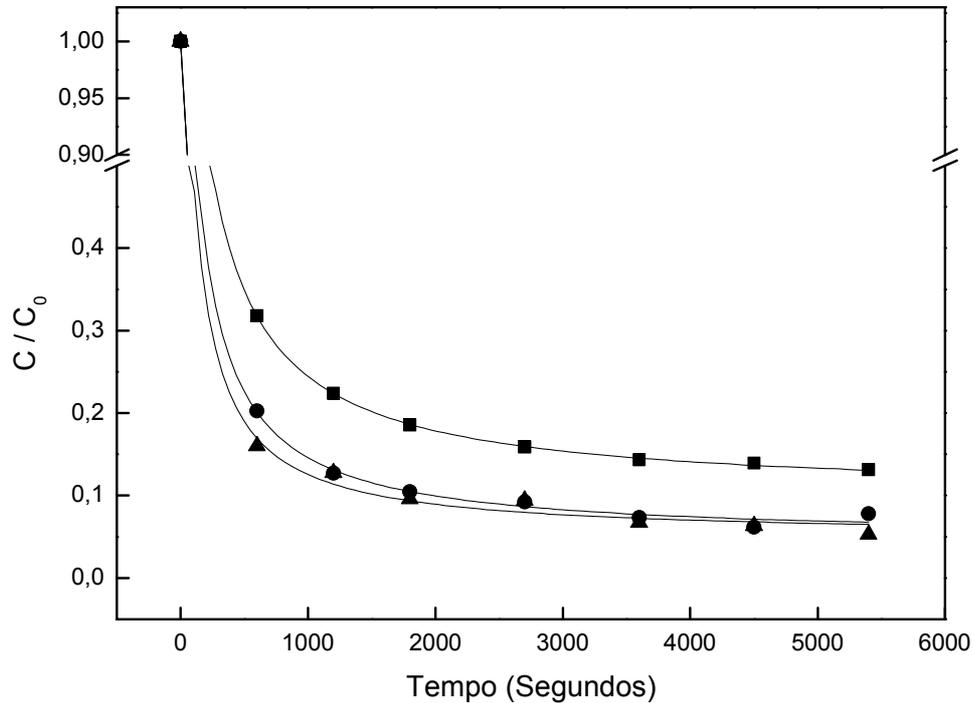


FIGURA 8 - MODELAGEM DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS FENÓIS TOTAIS DO PROCESSO FENTON UTILIZANDO O MODELO MATEMÁTICO DE CHAN (2003). FENTON (■  $C_{H_2O_2} = 2 \text{ g L}^{-1}$ ;  $C_{Fe^{2+}} = 73,7 \text{ mg L}^{-1}$ ; ●  $C_{H_2O_2} = 4 \text{ g L}^{-1}$ ;  $C_{Fe^{2+}} = 147 \text{ mg L}^{-1}$ ; ▲  $C_{H_2O_2} = 6 \text{ g L}^{-1}$ ;  $C_{Fe^{2+}} = 221 \text{ mg L}^{-1}$ ); — MODELO DE CHAN (2003).

A TABELA 19 apresenta os parâmetros obtidos pelo modelo matemático de Chan *et al.* (2003), com estes parâmetros foi calculado o tempo de meia-vida.

TABELA 19 – PARÂMETROS OBTIDOS PELO MODELO MATEMÁTICO DE CHAN *et al.* (2003) E TEMPO DE MEIA-VIDA PARA O PROCESSO FENTON.

EXPERIMENTO	$\rho^{-1} (\text{s}^{-1}) \times 10^3$	$\sigma^{-1}$	$R^2$	$t_{1/2} (\text{s})$
A	4,716	0,8998	0,9999	239
B	8,221	0,9527	0,9999	128
C	11,04	0,9496	0,9989	96

Processo Fenton: A ( $C_{H_2O_2} = 2 \text{ g L}^{-1}$ ,  $C_{Fe^{2+}} = 73,7 \text{ mg L}^{-1}$ ); B ( $C_{H_2O_2} = 4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $C_{Fe^{2+}} = 147 \text{ mg L}^{-1}$ ); C ( $C_{H_2O_2} = 6 \text{ g L}^{-1}$ ,  $C_{Fe^{2+}} = 221 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Neste caso, para todos os experimentos, a razão das concentrações dos reagentes foi  $C_{H_2O_2}/C_{Fe^{2+}} = 27 \text{ (m/m)}$ .

Pela TABELA 19, comparando os experimentos do processo Fenton (A, B, C), notou-se que os valores da taxa de velocidade inicial de degradação de fenóis totais ( $\rho^{-1}$ ) foram proporcional as concentrações dos reagentes. Além disso, analisando os valores da máxima degradação de fenóis totais ( $\sigma^{-1}$ ), os valores foram próximos para as condições B ( $C_{H_2O_2} = 4 \text{ g L}^{-1}$  e  $C_{Fe^{2+}} = 147 \text{ mg L}^{-1}$ ) e C ( $C_{H_2O_2} = 6 \text{ g L}^{-1}$  e  $C_{Fe^{2+}} = 221 \text{ mg L}^{-1}$ ). Isso ocorre, porque as concentrações de fenóis totais, nas condições B e C são próximos, principalmente à partir dos tempos de reação acima de 45 minutos (TABELA 12).

O modelo matemático de Chan *et al.* (2003) foi adequado para a degradação de fenóis totais para o processo Fenton ( $R^2 > 0,99$ ). O modelo matemático demonstrou que a degradação de fenóis totais é acentuada até 20 minutos (1200 s) e depois se torna praticamente constante, a partir de 45 minutos (2700 s).

Segundo Chamarro *et al.* (2001) existem dois fatores importantes que afetam a taxa de reação de Fenton: a concentração de peróxido de hidrogênio e de ferro. A concentração de peróxido de hidrogênio é importante a fim de se obter uma melhor eficiência de degradação (atingir o equilíbrio termodinâmico da reação), enquanto a concentração de ferro é importante para reação cinética (obter o equilíbrio no menor tempo possível).

De forma a avaliar a influência das concentrações de peróxido de hidrogênio e ferro, na água ácida retificada em estudo, foi aplicada a modelagem matemática de Chan *et al.*, (2003) aos dados obtidos com o planejamento experimental realizado para otimizar o processo Fenton. Os resultados obtidos estão apresentados na TABELA 20.

TABELA 20 – PARÂMETROS OBTIDOS PELO MODELO MATEMÁTICO DE CHAN (2003) E TEMPO DE MEIA-VIDA PARA PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA PROCESSO FENTON.

EXPERIMENTO	$\rho^{-1} (\text{s}^{-1}) \times 10^3$	$\sigma^{-1}$	$R^2$	$t_{1/2} (\text{s})$
F(-,-)	8,118	0,8817	0,9956	142
F(+,-)	8,429	0,9035	0,9982	133
F(-,+)	14,40	0,9112	0,9980	77
F(+,+)	13,02	0,9422	0,9995	82
F(0,0)1	13,26	0,9136	0,9986	83
F(0,0)2	14,50	0,9247	0,9991	75
F(0,0)3	12,76	0,9181	0,9991	86
F(-1,41,0)	9,772	0,8844	0,9982	118
F(+1,41,0)	14,99	0,9372	0,9995	71
F(0,-1,41)	7,752	0,8887	0,9980	147
F(0,+1,41)	17,59	0,9395	0,9987	61

Como a quantidade de peróxido de hidrogênio está relacionada a uma melhor eficiência de degradação, pode-se correlacionar com o parâmetro  $\sigma^{-1}$  (máxima degradação de fenóis totais), portanto foi feita uma comparação entre os experimentos que utilizaram os mesmos valores da concentração de ferro.

Fixando a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  em  $73,7 \text{ mg L}^{-1}$ , os experimentos foram F(-,-) e F(+,-), os valores de  $\sigma^{-1}$  foram 0,884 e 0,903, respectivamente. Notou-se que com o aumento da quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  houve um aumento no valor da máxima degradação de fenóis totais.

Os experimentos que utilizaram  $C_{\text{FE}^{2+}} = 111 \text{ mg L}^{-1}$ , foram F(-1,41;0), F(0,0)1, F(0,0)2, F(0,0)3 e F(1,41;0), os valores de  $\sigma^{-1}$  foram 0,884; 0,914; 0,925; 0,918 e 0,937, respectivamente. Os valores da degradação de fenóis totais foram crescentes conforme o aumento da concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Para os experimentos que utilizaram maior concentração de ferro que foi de  $147 \text{ mg L}^{-1}$ , F(-,+), e F(+,+), os valores de  $\sigma^{-1}$  foram 0,911 e 0,942, respectivamente. Da mesma forma, conforme maior concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , maior valor de  $\sigma^{-1}$ .

Conclui-se que utilizando a mesma quantidade de ferro, e com o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi observado um aumento nos valores  $\sigma^{-1}$  (máxima degradação de fenóis totais). Isto demonstra que com o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , há uma melhor eficiência na degradação de fenóis totais.

Segundo Chamarro *et al.* (2001), a quantidade de ferro foi importante para a cinética. Correlacionando a quantidade de ferro com outro parâmetro do modelo matemático de Chan *et al.* (2003),  $\rho^{-1}$  (taxa inicial de degradação de fenóis totais) e o

tempo de meia-vida foi realizada por meio da comparação entre os experimentos que utilizaram as mesmas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  inicial e variaram a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  inicial.

Fixando a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $2 \text{ g L}^{-1}$ , os experimentos foram  $F(-,-)$  e  $F(-,+)$  e os valores de  $\rho^{-1}$  foram 8,12 e 14,4 respectivamente. O tempo de meia-vida foram 142 e 77 segundos, respectivamente.

Os experimentos que utilizaram  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3 \text{ g L}^{-1}$  foram  $F(0; -1,41)$ ,  $F(0,0)1$ ,  $F(0,0)2$ ,  $F(0,0)3$  e  $F(0;+1,41)$ . Os valores de  $\rho^{-1}$  foram 7,75; 13,3; 14,5; 12,8 e 17,6, respectivamente e os tempos de meia-vida foram 147, 82, 75, 86 e 61 segundos, respectivamente.

Para os experimentos que utilizaram a maior concentração de peróxido de hidrogênio  $4 \text{ g L}^{-1}$ , foram  $F(+,-)$  e  $F(+,+)$ . Os valores de  $\rho^{-1}$  foram 8,43 e 13,0 respectivamente. O tempo de meia-vida foram 133 e 82 segundos, respectivamente.

Logo, fixando a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e aumentando a concentração de ferro, em todos os casos, houve aumento da taxa de degradação de fenóis inicial. Isto demonstra que o aumento da concentração de ferro, permitiu uma melhora na cinética. Além disso, com maior concentração de ferro, houve uma diminuição no tempo de meia-vida.

Logo, o modelo matemático de Chan *et al.* (2003) conseguiu descrever que o aumento na concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocasiona uma melhora na degradação dos fenóis totais. Além disso, também foi possível constatar que, com aumento na concentração de íons ferrosos, ocorreu um aumento na constante da taxa de degradação inicial de fenóis totais.

### 5.6.2 Modelo cinético proposto por Heredia *et al.* (2001)

Heredia *et al.* (2001) estudaram a cinética de oxidação de dez compostos fenólicos utilizando o processo Fenton. A partir das taxas de desaparecimento do poluente e do radical hidroxila, propuseram a Equação (19)

$$\frac{[B]_0[H_2O_2]_0}{\left[-\frac{d[B]}{dt} - k_7[B][H_2O_2]\right]_0} = \frac{k_2}{k_1k_6} + [B]_0 \frac{k_6 + k_5R}{k_1k_6[Fe^{2+}]_0} \quad (20)$$

em que [B] concentração do poluente, ou seja, concentração de fenóis totais. R é a razão  $[H_2O_2]_0/[B]_0$

Heredia *et al.* (2001) admitiram que não havia reação entre o composto fenólico e o peróxido de hidrogênio, Equação (10), e assumiram  $k_7 = 0$ . Logo,  $k_6$  Equação (20) foi a única incógnita e o seu valor foi ajustado a partir dos dados experimentais.



Desta forma a Equação (20) sem o termo  $k_7$ , apresenta-se na Equação (34):

$$\frac{[B]_0[H_2O_2]_0}{\left[-\frac{d[B]}{dt}\right]_0} = \frac{k_2}{k_1k_6} + [B]_0 \frac{k_6 + k_5R}{k_1k_6[Fe^{2+}]_0} \quad (34)$$

Os parâmetros  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_5$  foram adotados da literatura como sendo  $76 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  (WALLING, 1975),  $3,2 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  (STUGLIK e ZAGORKI, 1981 *apud* KANG *et al.*, 2002) e  $3 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  (BURBANO *et al.*, 2005), respectivamente. Logo, a constante de velocidade  $k_6$ , Equação (34) e relativa aos radicais hidroxila que agem sobre compostos (RH) oxidando-os Equação (9) foi a única incógnita a ser determinada.



Os valores de  $k_6$  foram obtidos de forma iterativa utilizando o software Excel® 2010. Os valores de  $k_6$  para os processos Fenton estão apresentados na TABELA 21.

TABELA 21 – CONSTANTES CINÉTICAS OBTIDAS PELO MODELO PROPOSTO POR HEREDIA (2001) PARA O PROCESSO FENTON E FOTO-FENTON.

EXPERIMENTO	R	$[B]_0 \times 10^3$	$[H_2O_2]_0 \times 10^2$	$[Fe^{2+}]_0 \times 10^3$	$-d[B]/dt \times 10^5$	$k_6 \times 10^{-6}$
	mol/mol	mol L <sup>-1</sup>	mol L <sup>-1</sup>	mol L <sup>-1</sup>	mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
A	21,66	2,716	5,88	1,169	1,281	1,935
B	42,68	2,757	11,76	2,736	2,285	1,493
C	67,34	2,621	17,65	4,164	2,894	1,311

A ( $C_{H_2O_2} = 2 \text{ g L}^{-1}$ ;  $C_{FeSO_4} = 0,2 \text{ g L}^{-1}$ ); B ( $C_{H_2O_2} = 4 \text{ g L}^{-1}$ ;  $C_{FeSO_4} = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ); C ( $C_{H_2O_2} = 6 \text{ g L}^{-1}$ ;  $C_{FeSO_4} = 0,6 \text{ g L}^{-1}$ ).

A TABELA 21 demonstra que a taxa inicial de degradação de fenóis totais ( $-d[B]/dt)_0$  é crescente, conforme o aumento na concentração dos reagentes. Possível explicação, porque maiores concentração de  $Fe^{2+}$ , houve uma maior velocidade inicial de degradação de fenóis totais. No entanto, a constante de velocidade  $k_6$  foi decrescente conforme o aumento na concentração dos reagentes.

Os valores de  $k_6$  obtidos estão na faixa de  $(1,31 - 1,93) \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para o processo Fenton. No trabalho de Heredia *et al.* (2001), compostos fenólicos avaliados apresentaram constante de velocidade  $k_6$  na faixa  $10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Ou seja, segundo Lindsey e Tarr (2000), valor correspondente para oxidação de alcenos e aromáticos ( $10^9$  a  $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

A constante cinética  $k_6$  também foi ajustada para os experimentos do planejamento experimental para o processo Fenton. As constantes e os parâmetros utilizados estão apresentados na TABELA 22.

TABELA 22 – CONSTANTES CINÉTICAS E OS PARÂMETROS UTILIZADOS NO MODELO PROPOSTO POR HEREDIA, *et al.* (2001) PARA O PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA O PROCESSO FENTON.

EXPERIMENTO	R	[B] <sub>0</sub> x 10 <sup>3</sup>	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> x10 <sup>2</sup>	[Fe <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> x10 <sup>3</sup>	-d[B]/dt x 10 <sup>5</sup>	k <sub>6</sub> x10 <sup>-6</sup>
	mol/mol	mol L <sup>-1</sup>	mol L <sup>-1</sup>	mol L <sup>-1</sup>	mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
F(-,-)	21,20	2,775	5,882	1,121	2,253	3,454
F(+,-)	42,80	2,749	11,76	1,050	2,317	3,478
F(-,+)	20,81	2,827	5,882	2,354	4,072	3,459
F(+,+)	43,81	2,685	11,76	2,413	3,496	2,601
F(0,0)1	34,86	2,531	8,824	1,826	3,355	3,508
F(0,0)2	32,13	2,746	8,824	1,858	3,981	3,784
F(0,0)3	34,21	2,579	8,824	1,815	3,293	3,395
F(-1,41;0)	17,78	2,647	4,706	1,819	2,586	3,007
F(+1,41;0)	48,79	2,652	12,94	1,832	3,978	3,727
F(0;-1,41)	31,97	2,760	8,824	0,899	2,139	3,787
F(0;+1,41)	32,26	2,735	8,824	2,899	4,811	3,185

Da mesma forma para o planejamento fatorial para o processo Fenton a faixa de k<sub>6</sub> foi ajustada na faixa entre (2,60 – 3,78) x 10<sup>6</sup> L mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.

Cavalcante (2005) utilizou o processo Fenton para tratar uma corrente da unidade de SEPO (Soda exausta pré-oxidada) tratada e obteve valores de k<sub>6</sub> na faixa de 10<sup>7</sup> L mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. O pesquisador justificou valores baixos para k<sub>6</sub>, devido a reação Fenton poder formar compostos resistentes a oxidação (por meio da análise de ácido orgânico voláteis (AOV)).

### 5.6.3 Modelo de Cinética Simplificada

Os parâmetros do modelo foram estimados pelo ajuste de dados experimentais ao modelo por meio da minimização de uma função objetivo, que consiste na soma dos quadrados dos erros relativos entre dados experimentais e dados previstos.

Foi utilizada uma linguagem de programação MATLAB® para a estimação dos parâmetros. O algoritmo usado para a integração numérica das equações diferenciais foi o método de Runge-Kutta, usando a sub-rotina “ode23s” (Matlab library tools). E a sub-rotina “fminsearch” (Matlab library tools) foi utilizada para minimização da função objetivo.

Com o modelo proposto com cinética simplificada foram realizadas simulações para os experimentos do processo Fenton. Na TABELA 23 estão os parâmetros cinéticos obtidos para os processos avaliados.

TABELA 23 – PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS PARA MODELO DE CINÉTICA SIMPLIFICADA PARA PROCESSO FENTON E FOTO-FENTON.

PARÂMETROS	
$k_A$ ( $s^{-1}$ )	$1,390 \cdot 10^{-3}$
$k_B$ ( $s^{-1}$ )	$3,936 \cdot 10^{-4}$
$k_C[\text{HO}_2^*] = k_C'$ ( $s^{-1}$ )	$1,787 \cdot 10^{-3}$
$\alpha$	$1,650 \cdot 10^{-9}$

Na FIGURA 9 está apresentado o comportamento experimental e obtido pelo modelo de cinética simplificada para o processo Fenton.

Da mesma forma, no planejamento experimental o valor do parâmetro  $\alpha \rightarrow 0$  indica que o sistema de equações diferenciais (24) a (27) são reduzidas a equação diferencial ordinária de 1ª ordem. A cinética de formação e de consumo dos reagentes são de 1ª ordem ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou de pseudo-primeira ordem (fenóis totais). O valor de  $k_C' = 2,226 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  está na faixa constante de pseudo-primeira ordem  $1 - 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (ESPLUGAS, *et al.*, 2002).

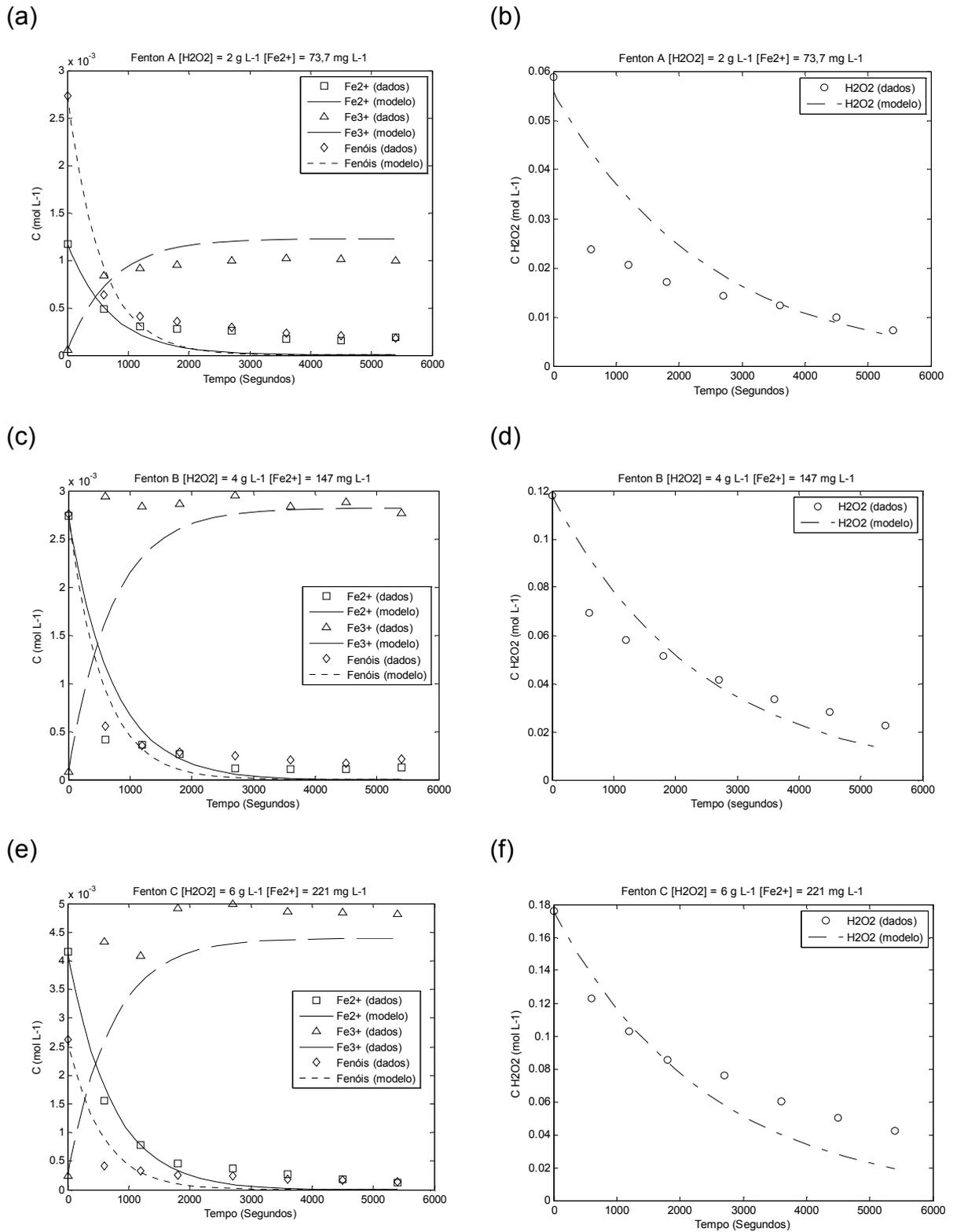


FIGURA 9 – MODELO CINÉTICO SIMPLIFICADO APLICADO PARA OS DADOS DOS EXPERIMENTOS FENTON A (a,b); B (c,d) e C (e,f).  
 A ( $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2 \text{ g L}^{-1}$ ,  $C_{\text{FeSO}_4} = 0,2 \text{ g L}^{-1}$ ); B ( $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $C_{\text{FeSO}_4} = 0,4$ ); C ( $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6 \text{ g L}^{-1}$ ,  $C_{\text{FeSO}_4} = 0,6 \text{ g L}^{-1}$ ).

O modelo de cinética simplificada descreveu os dados experimentais para o processo Fenton. Na TABELA 22, os valores para o parâmetro  $\alpha \rightarrow 0$  denota que as Equações (24) a (27), podem ser simplificada a equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem. O valor de  $k_A$ , referente a cinética de consumo de  $Fe^{2+}$  e formação de  $Fe^{3+}$ , e o valor de  $k_B$ , referente a cinética de consumo do  $H_2O_2$ , para processo Fenton.

O valor de  $k_C'$  de  $1,78 \cdot 10^{-3} s^{-1}$  está na faixa da degradação Fenton de pseudo-primeira ordem de  $1 - 10^{-4} s^{-1}$  (ESPLUGAS, *et al.*, 2002).

Para o planejamento experimental foi resolvido simultaneamente os dados dos 11 experimentos (TABELA 11). Na TABELA 24 encontram-se os parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo de cinética simplificada.

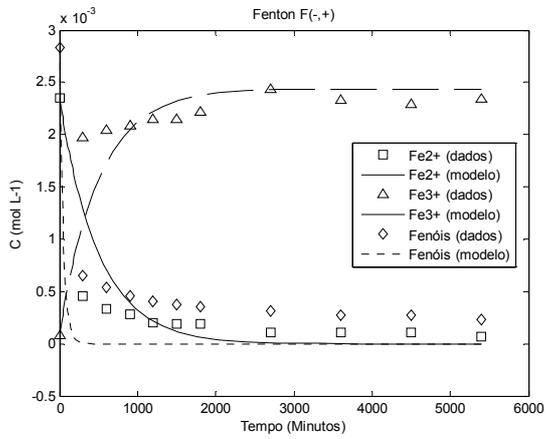
TABELA 24 – PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS PARA MODELO DE CINÉTICA SIMPLIFICADA PARA PROCESSO FENTON UTILIZANDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.

PARÂMETROS	
$k_A (s^{-1})$	$2,560 \cdot 10^{-3}$
$k_B (s^{-1})$	$5,548 \cdot 10^{-4}$
$k_C[HO_2] = k_C' (s^{-1})$	$2,266 \cdot 10^{-3}$
$\alpha$	$1,625 \cdot 10^{-11}$

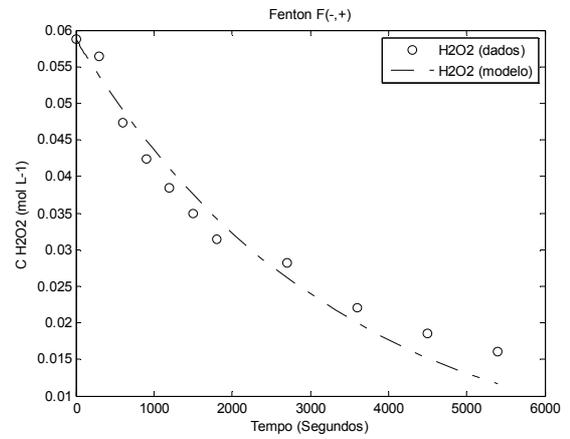
A FIGURA 10 apresenta os pontos experimentais e as curvas obtidas pelo modelo de cinética simplificada para o planejamento experimental do processo Fenton.

Da mesma forma, no planejamento experimental o valor do parâmetro  $\alpha \rightarrow 0$  indica que o sistema de equações diferenciais (24) a (27) são reduzidas a equação diferencial ordinária de 1ª ordem. A cinética de formação e de consumo dos reagentes são de 1ª ordem ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $H_2O_2$ ) ou de pseudo-primeira ordem (fenóis totais). O valor de  $k_C' = 2,226 \cdot 10^{-3} s^{-1}$  está na faixa constante de pseudo-primeira ordem  $1 - 10^{-4} s^{-1}$  (ESPLUGAS, *et al.*, 2002).

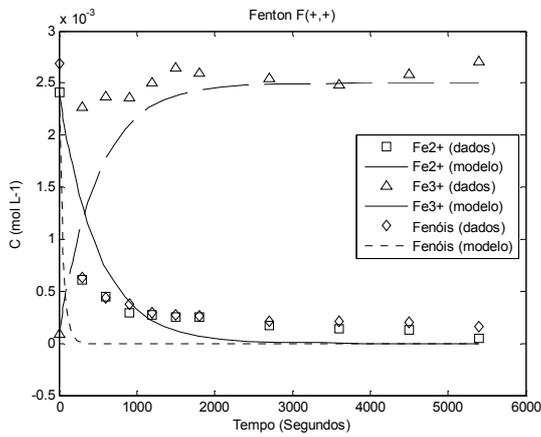
(a)



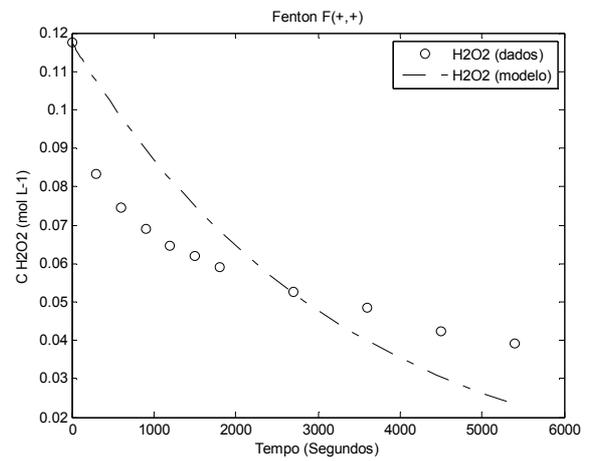
(b)



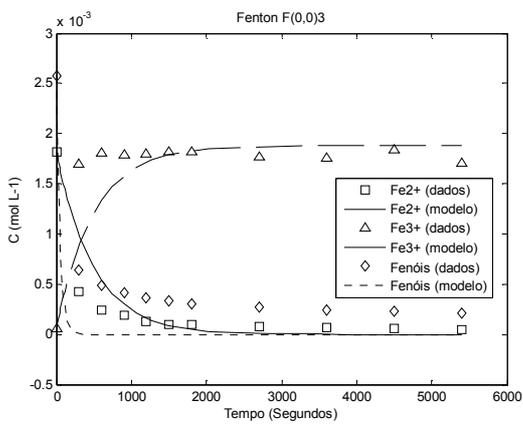
(c)



(d)



(e)



(f)

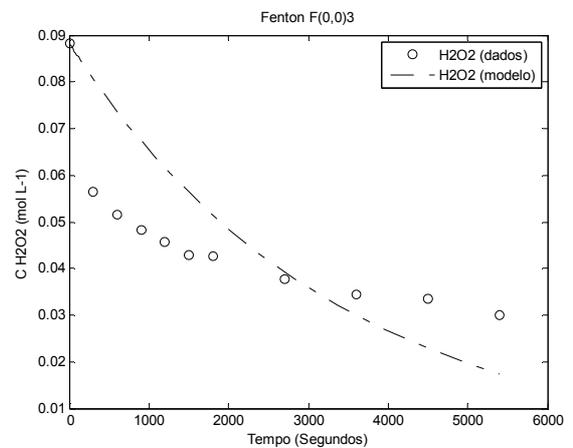


FIGURA 10 – MODELO CINÉTICO SIMPLIFICADO APLICADO PARA OS DADOS DOS EXPERIMENTOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL F(-,+) (a,b); F(+,+) (c,d); F(0,0)3 (e,f).

## 5.7 FITOTOXICIDADE

Ensaio de toxicidade determinam o potencial tóxico de um agente químico sendo mensurado por meio de resposta de um organismo vivo, neste caso, utilizando semente de alface (*Lactuca sativa*).

Para os testes de fitotoxicidade foram feitos os experimentos utilizando o planejamento experimental  $2^2$  e ponto central, totalizando em 5 experimentos.

A TABELA 25 e a FIGURA 11 apresentam o percentual de germinação absoluta das sementes de alface em diferentes diluições do efluente bruto e tratado.

TABELA 25 – PERCENTUAL DE GERMINAÇÃO ABSOLUTA (MÉDIA) DE SEMENTE DE ALFACE EM DIFERENTES DILUIÇÕES DOS EFLUENTES BRUTO E TRATADO COM PROCESSO FENTON EM 60 MINUTOS.

TRATAMENTO	% EFLUENTE						
	1,5	3	6	12	25	50	100
EF	87	97	93	90	23	10	0
F(-,-)	87	80	100	97	93	97	87
F(-,+)	100	93	90	100	93	97	90
F(+,-)	90	93	97	93	97	87	83
F(+,+)	97	93	90	90	90	93	87
F(0,0)	93	87	90	93	93	100	80

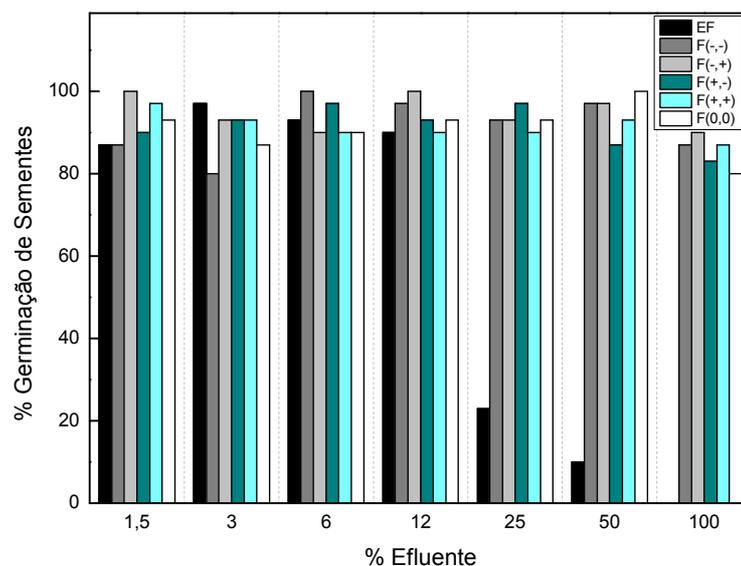


FIGURA 11 – PERCENTUAL DE GERMINAÇÃO ABSOLUTA (MÉDIA) DE SEMENTE DE ALFACE EM DIFERENTES DILUIÇÕES DOS EFLUENTES BRUTO E TRATADO COM PROCESSO FENTON EM 60 MINUTOS.

Observa-se pela TABELA 24, que não houve germinação com o efluente bruto sem diluição. Pode-se afirmar que o efluente apresenta uma elevada toxicidade. Os ensaios 25% e 50% de efluente bruto também apresentaram baixo percentual de germinação (FIGURA 11). Entretanto, para o efluente tratado com o processo Fenton sem diluição a germinação apresentou valores maiores que 80%, indicando que o tratamento Fenton reduziu a toxicidade do efluente.

O Índice de germinação (IG) é um parâmetro que agrega ao percentual de germinação o percentual de crescimento da raiz da alface quando exposta à substância em questão, Equação (29). A TABELA 26 apresenta os valores do IG obtido s neste estudo.

$$IG = \frac{(\% \text{ Germinação}) * (\% \text{ Crescimento da raiz})}{100} \quad (29)$$

TABELA 26 – ÍNDICE DE GERMINAÇÃO DE SEMENTES DE ALFACE EM DIFERENTES DILUIÇÕES DOS EFLUENTES BRUTO E TRATADO COM PROCESSO FENTON EM 60 MINUTOS.

TRATAMENTO	% EFLUENTE						
	1,5	3	6	12	25	50	100
EF	80	98	89	77	18	5	0
F(-,-)	79	67	85	93	84	90	54
F(-,+)	102	90	89	92	93	92	84
F(+,-)	93	87	87	85	65	27	<b>20</b>
F(+,+)	74	81	69	82	65	65	<b>21</b>
F(0,0)	93	86	85	92	81	87	32

Os resultados apresentados na TABELA 26 indicam que o índice de germinação (IG) foi bastante afetado pela percentagem de crescimento da raiz, sendo alto para soluções mais diluídas. Estes resultados também podem ser visualizados na FIGURA 12.

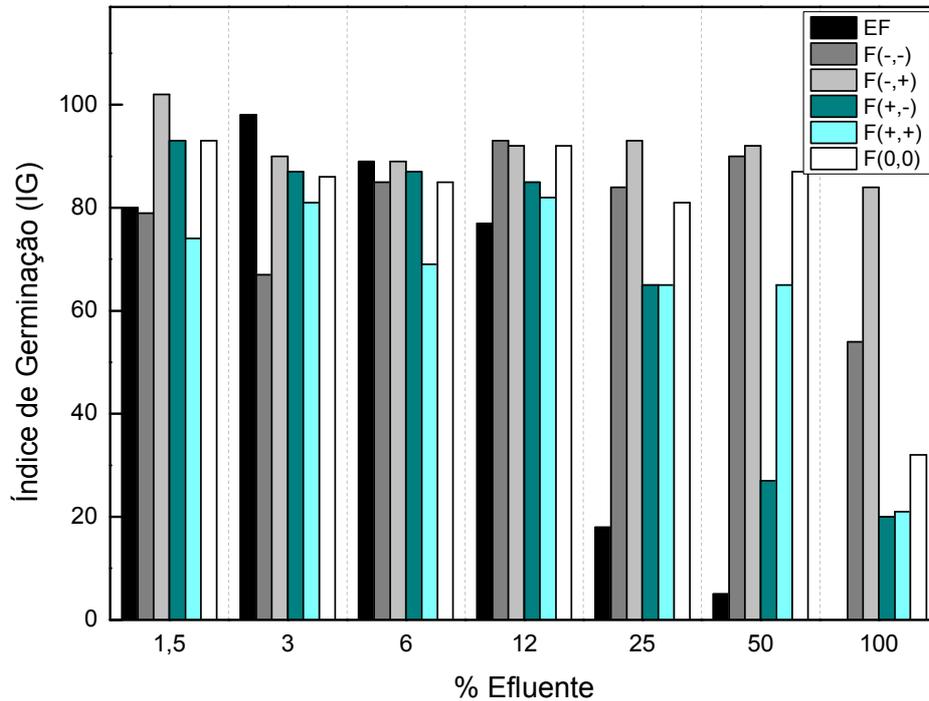


FIGURA 12 – ÍNDICE DE GERMINAÇÃO DE SEMENTES DE ALFACE EM DIFERENTES DILUIÇÕES DOS EFLUENTES BRUTO E TRATADO COM PROCESSO FENTON EM 60 MINUTOS.

Os menores índices de germinação foram obtidos para os experimentos em que foram utilizadas maiores concentração de  $H_2O_2$ , ou seja, os experimentos F(+,-) e F(+,+). Na TABELA 27, apresenta concentração de fenóis totais e de peróxido de hidrogênio residual em 60 minutos de reação Fenton. As concentrações de fenóis totais para todos os experimentos estão próximos (20 – 35)  $mg L^{-1}$ . Provavelmente, os menores índices de germinação podem ser ocasionados pela maior concentração de  $H_2O_2$  residual, como pode ser visto na TABELA 27.

TABELA 27 - CONCENTRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL EM 60 MINUTOS DE REAÇÃO FENTON.

EXPERIMENTO	FENÓIS TOTAIS		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
	C (mg L <sup>-1</sup> )	% Degradação	C (mg L <sup>-1</sup> )	% Consumido
F (-,-)	35,09	86,55	600	70,03
F(-,+)	25,30	90,48	749	62,56
F(+,-)	30,73	88,10	<b>2618</b>	32,56
F(+,+)	19,66	92,21	<b>1649</b>	58,78
F(0,0)	23,62	90,07	1368	54,42

A avaliação do efeito no crescimento da raiz e radícula das plântulas permite ponderar sobre o efeito tóxico de compostos solúveis presentes em níveis de concentração tão baixos que não são suficientes para inibir a germinação, no entanto, podem retardar ou inibir completamente os processos de crescimento da raiz ou da radícula, dependendo do modo e sítio de ação do composto.

De modo geral, em todos os experimentos, os valores do comprimento da radícula foram próximos ou um pouco maior do que o comprimento da raiz, como é mostrado na FIGURA 13.

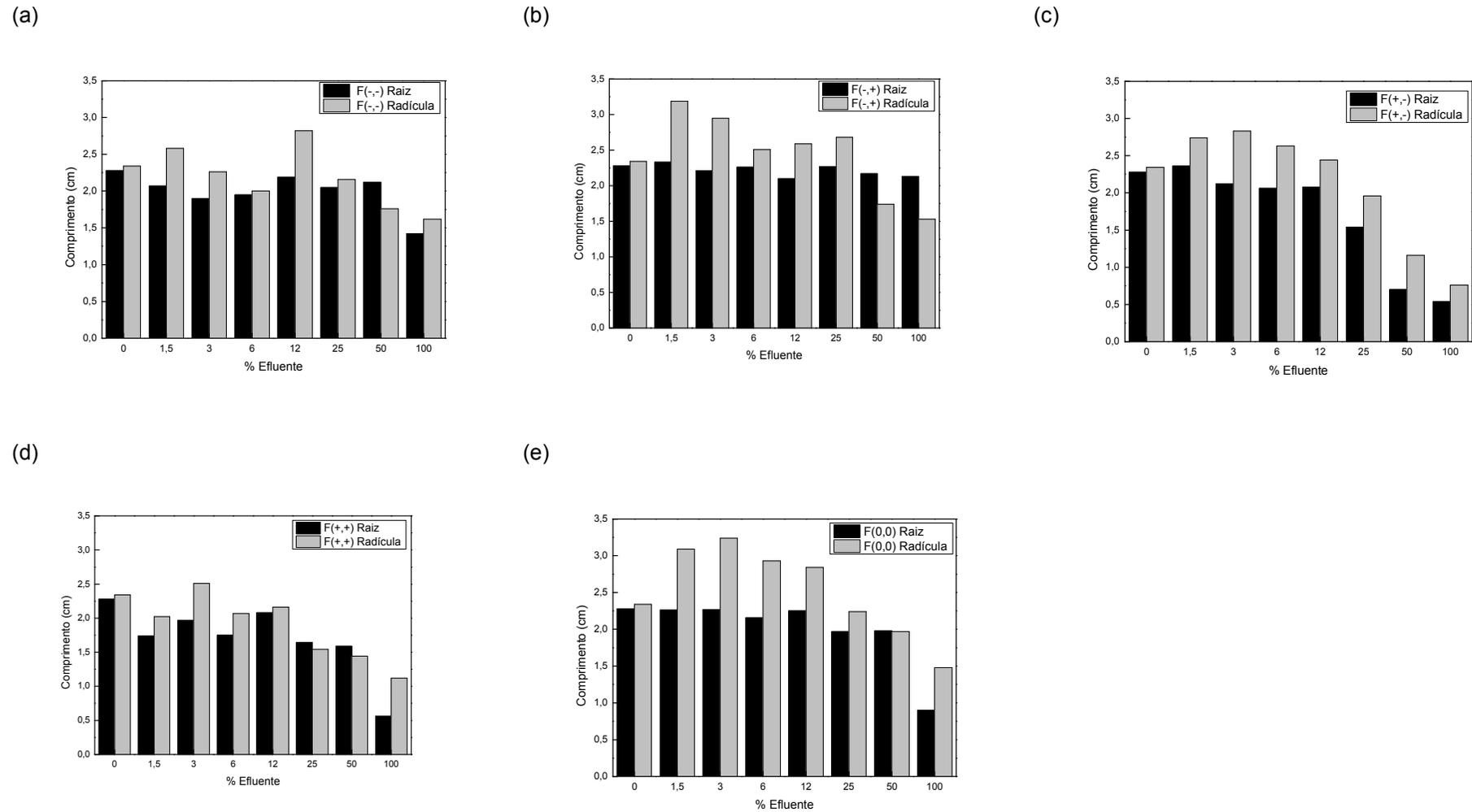


FIGURA 13 – COMPRIMENTO DAS RAÍZES E DAS RADÍCULAS UTILIZANDO ENSAIO DE FITOTOXICIDADE PARA PROCESSO FENTON (a) F(-,-); (b) F(-,+); (c) F(+,-); (d) F(+,+); (e) F(0,0).

A TABELA 28 apresenta os valores do comprimento das raízes nas diferentes diluições e diferentes tratamentos.

TABELA 28 – MÉDIA DOS VALORES DO COMPRIMENTO (CM) DAS RAÍZES EM DIFERENTES DILUIÇÕES DOS EFLUENTES BRUTO E TRATADO COM PROCESSO FENTON EM 60 MINUTOS.

TRATAMENTO	% EFLUENTE							
	CN	1,5	3	6	12	25	50	100
EF	2,28 <sup>a</sup>	2,09 <sup>a,b</sup>	2,31 <sup>a</sup>	2,18 <sup>a,b</sup>	1,95 <sup>a,b</sup>	1,77 <sup>a,b</sup>	1,10 <sup>b</sup>	0
F(-,-)	2,28 <sup>a</sup>	2,07 <sup>a</sup>	1,90 <sup>a,b</sup>	1,95 <sup>a,b</sup>	2,19 <sup>a</sup>	2,05 <sup>a</sup>	2,12 <sup>a</sup>	1,42 <sup>b</sup>
F(-,+)	2,28 <sup>a</sup>	2,33 <sup>a</sup>	2,21 <sup>a</sup>	2,26 <sup>a</sup>	2,10 <sup>a</sup>	2,27 <sup>a</sup>	2,17 <sup>a</sup>	2,13 <sup>a</sup>
F(+,-)	2,28 <sup>a</sup>	2,36 <sup>a</sup>	2,12 <sup>a,b</sup>	2,06 <sup>a,b</sup>	2,08 <sup>a,b</sup>	1,54 <sup>b</sup>	0,70 <sup>c</sup>	<b>0,54<sup>c</sup></b>
F(+,+)	2,28 <sup>a</sup>	1,74 <sup>b,c</sup>	1,97 <sup>a,b,c</sup>	1,75 <sup>b,c</sup>	2,08 <sup>a,b,c</sup>	1,64 <sup>c</sup>	1,59 <sup>c</sup>	<b>0,56<sup>d</sup></b>
F(0,0)	2,28 <sup>a</sup>	2,26 <sup>a</sup>	2,27 <sup>a</sup>	2,16 <sup>a</sup>	2,25 <sup>a</sup>	1,97 <sup>a</sup>	1,98 <sup>a</sup>	0,90 <sup>b</sup>

CN – Controle Negativo

EF – Efluente Bruto

Resultado expressos com a média da triplicata dos experimentos, em que as letras diferentes na mesma linha indicam diferenças ( $p < 0,05$ ) para Teste de Tukey

Na TABELA 28, o efluente bruto exerce uma influência negativa no crescimento das raízes da alface. Para todos os experimentos, nas soluções mais diluídas, não houve diferença significativa entre as médias do comprimento da raiz. Nos experimentos em que o efluente tratado utilizou maior concentração de  $H_2O_2$  (F(+,-) e F(+,+)), mesmo se desenvolvendo apresentaram menor comprimento de raízes.

Para verificar a influência do efluente em relação ao crescimento da raiz foi calculado a inibição do crescimento da raiz em relação ao controle negativo.

Foi determinado pela Equação (31), o percentual da inibição do crescimento da raiz, em relação ao comprimento da raiz do controle negativo.

$$\% \text{ Inibição do crescimento relativo da raiz} = \frac{MCRA - MCRC}{MCRC} \quad (31)$$

MCRA: Média do comprimento da raiz da amostra

MCRC: Média do comprimento da raiz do controle

TABELA 29 – PERCENTUAL DA INIBIÇÃO DO CRESCIMENTO DA RAIZ UTILIZANDO O PROCESSO FENTON EM RELAÇÃO AO CONTROLE NEGATIVO.

TRATAMENTO	% EFLUENTE						
	1,5	3	6	12	25	50	100
EF	8,26	-1,22	4,57	14,40	22,52	51,76	-
F(-,-)	9,29	16,79	14,52	4,16	9,93	6,86	37,52
F(-,+)	-2,26	3,19	0,83	7,71	0,48	4,79	6,38
F(+,-)	-3,43	6,92	9,56	8,94	32,60	69,14	76,49
F(+,+)	23,69	13,41	23,16	8,79	28,28	30,47	75,54
F(0,0)	0,75	0,28	5,16	1,44	13,67	12,99	60,54

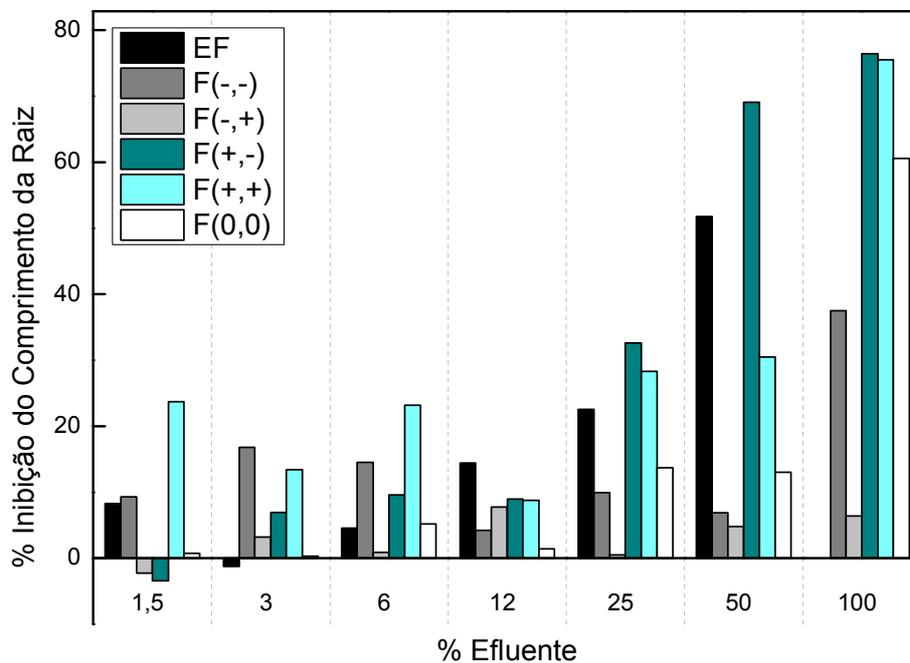


FIGURA 14 – PERCENTUAL DA INIBIÇÃO DO CRESCIMENTO DA RAIZ UTILIZANDO O PROCESSO FENTON EM RELAÇÃO AO CONTROLE NEGATIVO.

Pela TABELA 29 observa-se que nas concentrações mais baixas dos efluentes bruto e tratado, o percentual da inibição do crescimento da raiz foi baixo. Além disso, observa-se que concentração acima de 25% de efluente ocorre uma maior inibição da raiz, como indica a FIGURA 14.

No teste de fitotoxicidade utilizando as sementes de alface, além de obter como resposta a germinação da semente e o comprimento da raiz. Pode-se analisar também o comprimento da radícula, na TABELA 30.

TABELA 30 – MÉDIA DOS VALORES DO COMPRIMENTO (CM) DAS RADÍCULAS EM DIFERENTES DILUIÇÕES DO EFLUENTE BRUTO E TRATADO COM PROCESSO FENTON EM 60 MINUTOS.

TRATAMENTO	% EFLUENTE							
	CN	1,5	3	6	12	25	50	100
EF	2,34 <sup>a</sup>	2,15 <sup>a,b</sup>	2,43 <sup>a</sup>	2,01 <sup>a,b</sup>	1,97 <sup>a,b</sup>	1,33 <sup>b</sup>	0,95 <sup>b</sup>	-
F(-,-)	2,34 <sup>a,b</sup>	2,58 <sup>a,b</sup>	2,26 <sup>a,b</sup>	2,00 <sup>b</sup>	2,82 <sup>a</sup>	2,16 <sup>a,b</sup>	1,76 <sup>c</sup>	1,62 <sup>c</sup>
F(-,+)	2,34 <sup>a,b,c</sup>	3,19 <sup>a</sup>	2,95 <sup>a</sup>	2,51 <sup>a,b</sup>	2,59 <sup>a,b</sup>	2,68 <sup>a,b</sup>	1,74 <sup>b,c</sup>	1,53 <sup>c</sup>
F(+,-)	2,34 <sup>a,b</sup>	2,74 <sup>a</sup>	2,83 <sup>a</sup>	2,63 <sup>a,b</sup>	2,44 <sup>a,b</sup>	1,96 <sup>b</sup>	1,16 <sup>c</sup>	<b>0,76<sup>c</sup></b>
F(+,+)	2,34 <sup>a</sup>	2,02 <sup>a,b</sup>	2,51 <sup>a</sup>	2,07 <sup>a,b</sup>	2,16 <sup>a</sup>	1,54 <sup>b,c</sup>	1,44 <sup>c</sup>	<b>1,12<sup>c</sup></b>
F(0,0)	2,34 <sup>b,c</sup>	3,09 <sup>a</sup>	3,24 <sup>a</sup>	2,93 <sup>a</sup>	2,84 <sup>a,b</sup>	2,24 <sup>b,c</sup>	1,97 <sup>b,c</sup>	1,48 <sup>c</sup>

CN – Controle Negativo

EF – Efluente Bruto

Resultado expressos com a média da triplicata dos experimentos, em que as letras diferentes na mesma linha indicam diferenças ( $p < 0,05$ ) para Teste de Tukey

Na TABELA 30, também nota-se que o efluente bruto exerce uma influência negativa no crescimento das radículas da alface. Nas soluções com menores percentuais de efluente não houve diferença significativa no comprimento da radícula em relação ao controle. Além disso, o efluente tratado com maior concentração de  $H_2O_2$  inicial obteve um menor valor de tamanho de radícula.

Normalmente, seria natural que o comprimento da radícula do controle negativo fosse maior que o comprimento das radículas dos ensaios com o efluente tratado com processo Fenton, assim como para 100% de efluente era esperado um menor comprimento de radícula. No entanto, nos ensaios com baixas concentrações de efluente, em vez de haver uma diminuição no comprimento da radícula, ocorre um aumento (FIGURA 13). Segundo Ortega *et al.* (1996), esse tipo de resposta é característica de amostras com baixas concentrações de compostos fenólicos, responsáveis pela estimulação do crescimento da radícula, e neste sentido as sementes da alface são extremamente sensíveis, apresentando uma resposta positiva no crescimento das radículas quando exposta às baixas concentrações fenólicas.

Foi determinado pela Equação (32), o percentual da inibição do crescimento da radícula, em relação ao comprimento da radícula do controle negativo.

$$\% \text{ Inibição do crescimento relativo da radícula} = \frac{MCRdA - MCRdC}{MCRdC} \quad (32)$$

MCRdA: Média do crescimento da radícula da amostra

MCRdC: Média do crescimento da radícula do controle

Pela TABELA 31 e FIGURA 15, nos casos dos efluentes tratados mais diluídos, houve valores negativos para inibição do crescimento da radícula, ou seja, estímulo para crescimento.

TABELA 31 – PERCENTUAL DE INIBIÇÃO DO CRESCIMENTO DA RADÍCULA UTILIZANDO PROCESSO FENTON EM RELAÇÃO AO CONTROLE NEGATIVO.

TRATAMENTO	% EFLUENTE						
	1,5	3	6	12	25	50	100
EF	8,06	-3,67	14,04	15,89	43,10	59,46	-
F(-,-)	<b>-10,17</b>	3,56	14,81	-20,29	7,63	25,04	30,92
F(-,+)	<b>-36,28</b>	<b>-26,09</b>	-6,93	-10,45	-14,56	25,87	34,79
F(+,-)	<b>-17,07</b>	<b>-20,61</b>	-12,05	-4,16	16,39	50,45	67,75
F(+,+)	13,79	-7,06	11,57	7,81	34,38	38,50	52,25
F(0,0)	<b>-31,82</b>	<b>-38,23</b>	-24,84	-21,04	4,26	15,74	36,88

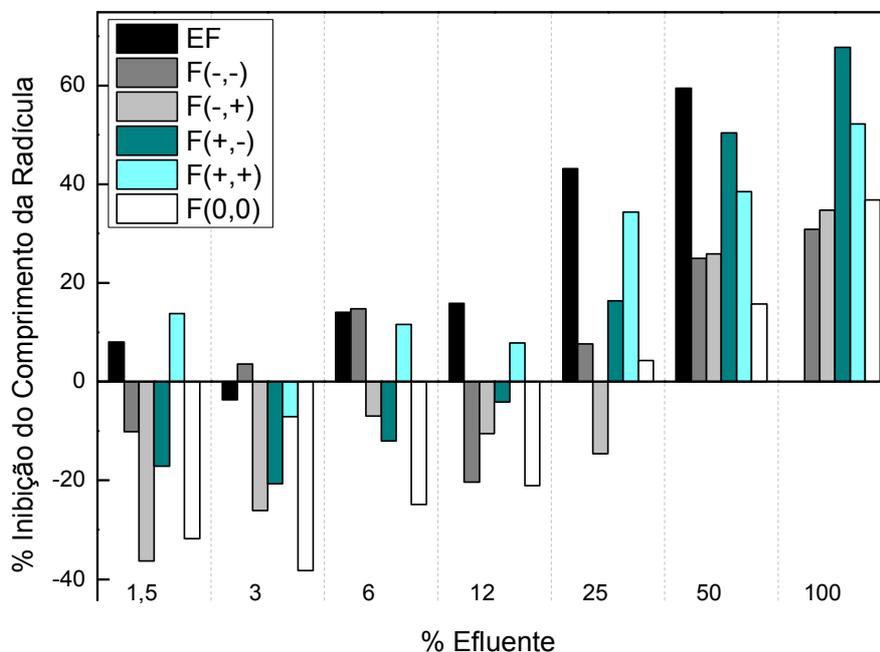


FIGURA 15 – PERCENTUAL DE INIBIÇÃO DO CRESCIMENTO DA RADÍCULA UTILIZANDO PROCESSO FENTON EM RELAÇÃO AO CONTROLE NEGATIVO.

De acordo com Sobrero e Ronco (2004), o maior crescimento da radícula em relação ao controle apresentado para essas amostras não devem ser interpretados como um aspecto favorável ou estimulante, apesar que alguns compostos gerados possam atuar como micronutrientes quando presentes em baixas concentrações. Este tipo de resposta só poderia ser bem avaliado se fosse realizado de maneira conjunta com outros testes vegetais ou animais. Muitas vezes a estimulação do crescimento das radículas é correspondente à toxicidade em outros tipos de teste. Ainda, segundo Ortega *et al.* (1996), por este motivo, fica difícil extrapolar os resultados para condições de crescimento real, onde o número de variáveis envolvidas é ainda maior, principalmente a interação de compostos presentes nos efluentes com micronutrientes necessários.

## 6 CONCLUSÃO

A caracterização da água ácida retificada indicou uma alta concentração de fenóis totais e demonstrou que devido à elevada razão DQO/DBO, o tratamento oxidativo era o mais indicado para este efluente.

Em relação à degradação de fenóis, o processo Fenton apresentou concentrações entre  $13 \text{ mg L}^{-1}$  a  $33 \text{ mg L}^{-1}$ , representando em torno de 87 % – 94 % de degradação de fenóis totais. Para o processo foto-Fenton, as concentrações após 90 minutos de reação apresentaram entre  $6 \text{ mg L}^{-1}$  –  $17 \text{ mg L}^{-1}$ , representando 94 % – 97%. Apesar da concentração remanescente ainda estar acima do limite estipulado pelo CONAMA 430, os POAs apresentaram-se como um processo muito eficiente na degradação dos fenóis totais. O processo Fenton apresentou-se como o processo mais promissor, devido a questões energéticas.

A concentração inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  foi a variável mais representativa no processo, indicando que o ferro foi o reagente limitante na reação Fenton.

O modelo matemático de Chan *et al.* (2003) se ajustou bem aos dados experimentais de fenóis totais, com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) > 0,99. O modelo permitiu prever a degradação de fenóis totais ao longo do tempo. O modelo cinético proposto por Heredia *et al.* (2001) indicou que, a constante cinética de oxidação de fenóis totais apresenta uma ordem de grandeza de  $10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Este valor está abaixo do que encontrado pela literatura, que está na faixa  $10^9$  a  $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , provavelmente devido a formação de ácidos carboxílicos de baixa massa molecular, e estes são de difícil oxidação. O modelo de cinética simplificada também descreveu os resultados experimentais obtidos. Observou-se que a cinética de formação e consumo de reagentes investigadas são de primeira ordem ou de pseudo-primeira ordem.

Pelo teste de fitotoxicidade observou-se que o ensaio com 100% de efluente não apresentou germinação. Para o efluente tratado, todos os ensaios com 100% de efluente apresentaram germinação absoluta acima de 80%. Por meio do teste de fitotoxicidade comprovou-se que a toxicidade da água ácida foi reduzida após este efluente passar por tratamento com o reagente Fenton por 60 minutos.

## REFERÊNCIAS

APHA (*American Public Health Association*), Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19<sup>th</sup> edition, 5220, 1995.

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.

ARMSTRONG, T.; SCOTT, B.; TAYLOR, K.; GARDNER, A. **Refining details: Notebook: Sour Water Stripping**. Today's refinery, June, 1996. Disponível em: <<http://gardner-and-clark.com/Today%27s%20Refinery%20Sour%20Water%20Stripping%20June%201996.pdf>>. Acesso em: 14 jan. 2013.

BAGAJEWICZ, M. A review of recente design procedures for water networks in refineries and process plants. **Computer & Chemical Engineering**, v. 24, p.2093-2113, 2000.

BAYCAN, N.; SENGUL, F.; THOMANETZ, E. AOX Formation and Elimination in the Oxidative Treatment of Synthetic Wasterwaters in a UV-Free Surface Reactor. **Environmental Science and Pollution Research**, v.12, p.153 – 158, 2005.

BHARGAVA, S.K.; TARDIO, J.; JANI, H.; AKOLEKAR, D.B.; FOGER, K. HOANG, M. Catalytic Wet Air Oxidation of Industrial Aqueous Streams. **Catal. Surv. Asia**, v.11, p. 70-86, 2007.

BELTRAMI, M. ROSSI, D. BAUDO, R. Phytotoxicity assessment of Lake Orta sediments. **Aquatic Ecosystem Health & Management**, v. 2, p. 391-401, 1999.

BENINCÁ, C.; PERALTA-ZAMORA, P.; CAMARGO, R.C.; TAVARES, C.R.G.; ZANOELO, E.F.; IGARASHI-MAFRA, L. Kinetics of oxidation of ponceaus 4R in aqueous solutions by Fenton and photo-Fenton process. **Reac. Kinet. Cat.**, v. 105, p. 293 – 306, 2012.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho do Meio Ambiente. Resolução n.430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n. 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Brasília, D.F., 2011.

BURBANO, A.A.; DIONYSIOU, D.D.; DUIDAN, M.T.; RICHARDSON, T.L. Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent. **Water Research**, v. 39, p. 107-118, 2005.

CAVALCANTE, A.M. **Técnicas oxidativas para a remoção de matéria orgânica de uma corrente de soda exausta de refinaria de petróleo**. 127f. Dissertação em Engenharia Química, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

CENTI, G.; GOTTI, M.; PERATHONER, S.; PINNA, F. Rinse water purification using solid regenerable catalytic adsorbents. **Catalysis Today**. v. 55, p. 51-60, 2000.

CENTI, G.; PERATHONER, S. Recycle rinse water: problems and opportunities. **Catalysis Today**. v. 54, p. 11-21, 1999.

CETESB, Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem. **Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo**, Apêndice A, 2009.

CHARLES, J.; SANCEY, B.; CRINI, N.M.; BADOT, P.M.; DEGIORGI, F.; TRUNFIO, G.; CRINI, G. Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, p. 2057-2064, 2011.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 1047-1051, 2001.

CHAN, K.H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, v. 51, p. 305-311, 2003.

CHU, W.; KWAN, C.Y.; CHAN, K.H.; CHONG, C. An unconventional approach to studying the reaction kinetics of the Fenton's oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, **Chemosphere**, v. 57, p. 1165-1171, 2004.

COELHO, A.; CASTRO, A.V.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA Jr., G.L. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, p. 178-184, 2006.

DOMENECH, X.; JARDIM, W.; LITTER, M. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESÁ, M. **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**. La Plata: CYTED, 2001, p. 3-26.

DURAN, N.; MORAIS, S. G.; FREIRE, R. S. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonization process. **Chemosphere**, v. 40, p. 369-373, 2001.

EPA (*Environmental Protection Agency*). Sector Notebook Project, Petroleum Refinery, 1995.

EPA (*Environmental Protection Agency*). Ecological Effects Test Guidelines. Seed Germination / Root Elongation Toxicity Test, 1996.

EPA (*Environmental Protection Agency*). Advanced Photochemical Oxidation Processes, 1998.

ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, v. 36, p. 1034-1042, 2002.

GASPARINI, M.C. **Aplicação de processo da REPLAN: qualidade e aplicação de processos oxidativos avançados**. 180f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

GARCIA, J.C. **Degradação fotocatalítica artificial e solar de efluentes têxteis por Processos Oxidativos Avançados utilizando TiO<sub>2</sub>**. 180f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; MALATO, S.; CACERES, J.; BAUER, R.; ALBA, A.R.F. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants, **Chemosphere**, v. 50, p. 71 – 78, 2003.

GHALY, M.Y.; HARTEL, G.; MAYER, R.; HASENEDER, R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton process. A comparative study. **Waste Management**, v. 21, p. 41-47, 2001.

GINOS, A.; MANIOS, T.; MANTZAVINOS, D. Treatment of olive mil effluents by coagulation-flocculation-hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. **Journal of Hazardous Materials**, v. B133, p. 135-142, 2006.

GOGATE, P.; PANDIT, A. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**. v.8, p. 553 – 597, 2004.

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

GOPALAN, H.N.B. Ecosystem health and human well being: the mission of the international programme on plant bioassays. **Mutation Research**, v. 426, p. 99 – 102, 1999.

HEREDIA, J.B.; TORREGROSA, J.; DOMINGUEZ, J.R.; PEREZ, J.A. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. **Chemosphere**, v. 45, p. 85-90, 2001.

HIMANEN, M.; PROCHAZKA, P.; HANNINEN, K.; OIKARI, A. Phytotoxicity of low-weight carboxylic acids. **Chemosphere**, v.88, p. 426-431, 2012.

IGARASHI-MAFRA, L.; BORTOLETTO, E.C.; SORBO, A.C.A.C.; GALLIANI, N.A.; BARROS, M.A.S.D.; TAVARES, C.R.G. Degradation of Odontologic X-Ray Film Developing Wastewaters by Photo-Fenton Process. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. A39, p. A39, 2007.

ISO (*International Organization for Standardization*). **Soil quality – determination of the effect of pollutants on soil flora**. Part 2: Effects of chemicals on the emergence of higher plants. Geneve, 1995.

JAMBO, H.C.M. **Processo Eletroquímico para conversão de compostos de enxofre em águas residuais de refinaria**. 205f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2005.

JARDIM, W.F.; CANELA, M.C. Caderno Temático: **Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos**, IQ/Unicamp, Uenfirj, Campinas, 2004.

KANG, N.; LEE, D.S.; YOON, J. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. **Chemosphere**, v. 47, p. 915-924, 2002.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton process for the degradation of phenol. **Chemosphere**, v.55, p. 1235 – 1243, 2004.

KUMMEROVÁ, M.; KMENTOVÁ, E. Photoinduced toxicity of fluoranthene on germination and early development of plant seedling. **Chemosphere**, v. 56, p. 387-393, 2004.

KWON, B.G.; LEE, D.S.; KANG, N.; YOON, J. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 33, p. 2110 – 2118, 1999.

LIOU, M.J.; LU, M.C.; CHEN, J.N. Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton process. **Water Research**, v. 37, p. 3172 – 3179, 2003.

LIN, S.H.; LIN, C.M.; LEU, H.G. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. **Water Research**, v.33, p. 1735 – 1741, 1999.

LIN, S. H.; LO, C. C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. **Water Research**, v.31, p. 2050-2056, 1997.

LINDSEY, M.E.; TARR, M.A. Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide. **Chemosphere**, v. 41, p. 409-417, 2000.

LU, M.C.; CHEN, J.N.; CHANG, C.P. Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorvos insecticide with Fenton's reagent, **Chemosphere**, v. 35, p. 2285-2293, 1997.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; ALARCÓN, D.; MALDONADO, M.I.; CÁCERES, J.; GERNJAK, W. Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. **Solar Energy**, v. 75, p. 329-336, 2003.

MALIK, P.K.; SAHA, S.K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 31, p. 241-250, 2003.

MANSILLA, H.D.; YEBER, M.C.; FREER, J.; RODRIGUEZ, J.; BAEZA, J.; Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of bleaching effluent from the pulp and paper industry. **Water Science and Technology**, v.35, p. 273 – 278, 1997.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE **Caderno da região hidrográfica do Paraná** Secretaria de Recursos Hídricos, Brasília, D.F. 2006.

MORAIS, J.L. **Estudo da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, isolados e integrados com Processos Biológicos Tradicionais, para Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário**. 207f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. B98, p. 33-50, 2003.

NOGUEIRA, R.F.P.; MODÉ, D.F. Fotodegradação de fenol e clorofenóis por processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato. **Eclética Química**, v.27, p. 169 – 185, 2002.

NOGUEIRA, R.F.P.; OLIVEIRA, M.C.; PATERLINI, W.C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. 86-91, 2005.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.; VILLA, R.D. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, p.400-408, 2007.

OECD (*Organisation for Economic Co-operation and Development*). **Guideline for the testing of chemicals**. Proposal for updating guideline 208. Terrestrial Plant Test: 208: Seedling Emergence and Seedling Growth Test, 2003.

ORTEGA, M.C.; MORENO, M.T.; ORDOVÁS, J.; AGUADO, M.T. Behaviour of diferente horticultural species in phytotoxicity bioassay of bark substrates. **Scientia horticulturae**, v. 66, p. 125-132, 1996.

PALACIOS, S.M. **Aplicação do processo de eletrocoagulação seguido por degradação fotocatalítica utilizando TiO<sub>2</sub> no tratamento de efluente têxtil**. 285f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

PETROBRAS (Petróleo Brasileiro S.A. **Manual de Estimativa de Custos do Abastecimento**. Manual: Abast-Ref/Gequip/Senge., 19 f, Rio de Janeiro, 1996.

PHILIPPOPOULOS, C.J.; POULOPOULOS, S. G. Photo-assisted oxidation of na oily wastewater using hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. B98, p. 201- 210, 2003.

PIGNATELLO, J.J. Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup> - catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Techonlogy**, v. 26, p. 944 -951, 1992.

POLEZI, M. **Aplicação de Processo Oxidativo Avançado (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso**. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

PRASAD, J.; TARDIO, J.; JANI, H.; BHARGAVA, S.K.; AKOLEKAR, D.B.; GROCCOTT, S.C. Wet peroxide oxidation and catalytic wet oxidation of stripped sour water produced during oil shale refining. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 589-594, 2007.

RIVAS, F.J.; BELTRÁN, F.J.; FRADES, J.; BUXEDA, P. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 35, p. 387 – 396, 2001.

RODRIGUES, A. Índice do Fenol. **Águas Livres**. n.134 p.4 abril de 2004. Disponível em: < www.epal.pt>. Acesso em: 3 de janeiro de 2013.

RODRIGUEZ, M.; ABDERRAZIK, N.B.; CONTRERAS, S.; CHAMARRO, E.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. Iron (III) photoxidation of organic compounds in aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, p. 131-137, 2002.

SCALBERT, A. MONTIES, B. JANNING, G. Tanning in wood comparison of different estimation methods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, p.1324-1329, 1989.

SCHRANK, S.G. **Tratamento de efluentes da indústria de couro através de processos avançados de oxidação**. 207f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

SHEMER, H.; KUNUKCU, Y.; LINDEN, K. Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton process. **Chemosphere**, v. 63, p.269 – 276, 2006.

SOBRERO, M.; RONCO, A. Ensayo de toxicidade aguda com semillas de lechuga. MORALES, G.C. **Ensayos Toxicologicos y Métodos de Evaluacion de Calidad de Águas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones**. IMTA, México, 2004. p. 53-60.

SOUZA, S.A.M. **Biotestes na avaliação de biotoxicidade de extratos aquosos de plantas medicinais nativas do Rio Grande do Sul**. 89f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Ciências Biológicas) Universidade de Pelotas, Pelotas, 2005.

STEPNOWSKI, P.; SIEDLECKA, E.M.; BEHREND, P.; JASTORFF, B. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. **Water Research**, v. 36, p. 2167-2172, 2002.

SUN, Y.; PIGNATELLO, J.J. Photochemical reaction involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. **Environmental Science & Technology**, v.27, p 304 – 310, 1993.

UNEP (*United Nations Environment Programme*), **Global Environment Outlook 4**, Nairobi, 2007.

US PEROXIDE **Industrial wastewater – Fenton's reagent**. Disponível em: <[www.h2o2.com](http://www.h2o2.com)> Acesso: 14 jan. 2013.

VALERIO, M.E.; GARCIA, J.F.; PEINADO, F.M. Determination of phytotoxicity of soluble elements in soils, based on a bioassay with lettuce (*Lactuca sativa* L.). **Science of the Total Environment**, v. 378, p. 63-66, 2007.

VANELLI, C.A. **Conservação de Água em refinaria de Petróleo: O caso da REVAP**. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia), Universidade de Itajubá, Itajubá, 2004.

WALLING, C. Fenton's reagent revisited. **Accounts of Chemical Research**, p. 125 – 131, 1975.

WWAP (World Water Assessment Programme). **Managing Water under Uncertainty and Risk. The United Nation Word Water Development Report 4**, Paris, 2012.

WILL, I.B.S.; MORAES, J.E.F; TEIXEIRA, A.C.S.C.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C.A.O. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. **Separation and Purification Technology**, v. 34, p. 51-57, 2004.

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, p. 206-302, 2006.

YOKOGAWA CORPORATION OF AMERICA. **Application Note: Sour Water**, 2008. Disponível em: <[http://www.yokogawa.com/us/is/downloads/pdf/analytical/APPNOTES/PH\\_A\\_008.pdf](http://www.yokogawa.com/us/is/downloads/pdf/analytical/APPNOTES/PH_A_008.pdf)> Acesso em: 14 jan. 2013.

## ANEXOS

### ANEXO 1 - DETERMINAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS (SCALBERT, *et al.*, 1989)

#### Reagentes:

- a) Reativo A: reagente de folin-*Ciocalteu* diluído 10 vezes. Manter a 4° C, ao abrigo da luz.
- b) Reativo B: solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a uma concentração de 75 g/L.

#### Procedimento Experimental:

Adicionar em tubos de ensaio:

- 2,5 mL do Reativo A;
- 0,5 mL de amostra a ser analisada;
- 2 mL do reativo B .

Tampar, agitar, e colocar o tubo, por 5 minutos, em banho-maria, a 50°C.

Transferir o tubo para água fria e, a seguir, fazer a leitura da absorbância a 760 nm. Utilizar água destilada para zerar o espectrofotômetro.

Se necessário, centrifugar a mistura antes de fazer a leitura.

A curva de calibração é feita com soluções aquosas de fenol, com concentração de 8 a 80 mg L<sup>-1</sup>, preparadas a partir de uma solução 1g de fenol por litro.

O método fundamenta-se na reação de oxi-redução entre espécies de caráter fenólico e o reagente de Folin-*Ciocalteu* (ácidos tungstofosfórico e molibdofosfórico), em tampão carbonato de sódio, com formação de um complexo com absorção máxima em 760 nm.

Fenol foi utilizado como padrão de calibração, obtendo-se curvas lineares na faixa compreendida entre 0 a 80 mg L<sup>-1</sup>. Para ensaios realizados em triplicata.

## ANEXO 2 - ENSAIO DE FITOTOXICIDADE

Os bioensaios com semente de alface (*Lactuca sativa*) foram realizados de acordo com (SOBRERO e RONCO, 2004).

a) *Preparação das diluições das amostras*: as amostras de efluentes bruto e tratado por 60 minutos pelo processo Fenton sofreram 6 diluições (1,5, 3, 6, 12, 25, 50 e 100% de efluente) através da água dura mineral, e um branco somente com água dura mineral.

b) *Protocolo de ensaio*: Um disco de papel filtro (Whatman nº 3, 90 mm de diâmetro) foi colocado em uma placa de Petri (100 mm de diâmetro). O papel foi posteriormente saturado com 2,5 mL de amostra (efluente com diferentes diluições). Com auxílio de uma pinça, dez sementes foram cuidadosamente acondicionadas sobre o papel com espaço suficiente entre elas para permitir o crescimento das raízes.

As placas foram tampadas e colocadas em sacos plásticos para evitar a perda de umidade e na sequência incubadas durante 5 dias (120 h) a uma temperatura de  $22 \pm 2$  °C. Para cada ensaio, ou seja para cada diluição, foram realizadas três réplicas.

Cada ponto final foi avaliado comparando-se o efeito gerado nos organismos testes expostos à resposta gerada nos organismos do controle negativo (exposto à água dura) sujeitos às mesmas condições do ensaio, exceto pela ausência da amostra.

Terminado o período de exposição, quantifica-se o efeito na germinação e no crescimento das raízes e das radículas.