

Tarcísio Wolff Leal

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR FENTON
HETEROGÊNEO A PARTIR DO LODO DO TRATAMENTO FÍSICO
- QUÍMICO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL PARA A
DEGRADAÇÃO DE FENOL EM ÁGUA

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza.

Coorientadores: Prof. Dr. Adriano da Silva e Dr.^a Heloísa de Lima Brandão.

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Leal, Tarcísio Wolff

Desenvolvimento de Catalisador Fenton Heterogêneo a Partir do Lodo do Tratamento Físico - Químico de Efluentes da Indústria Têxtil para a Degradação de Fenol em Água / Tarcísio Wolff Leal ; Orientador, Antônio Augusto Ulson de Souza ; coorientador, Adriano da Silva ; coorientadora, Heloisa de Lima Brandão. 177 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Processos oxidativos avançados. 3. Lodo têxtil. 4. Fenol. I. Ulson de Souza, Antônio Augusto. II. Da Silva, Adriano. III. De Lima Brandão, Heloisa. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Tarcísio Wolff Leal

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR FENTON
HETEROGÊNEO, A PARTIR DA PIRÓLISE DO LODO DO
TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE EFLUENTES DA
INDÚSTRIA TÊXTIL, PARA A DEGRADAÇÃO DE FENOL EM
ÁGUA**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Engenharia Química” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Florianópolis, 13 de junho de 2018.

Prof.^a Cíntia Soares, Dr.^a
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Adriano da Silva, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa
Catarina

Heloísa de Lima Brandão, Dr.^a
Orientadora
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. José Vladimir de Oliveira, Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof.^a Andressa Regina Vasques
Mendonça, Dr.^a
Universidade de Brasília

Luís Antônio Lourenço, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Aos meus pais: Sandro Lucas Leal e Ângela Regina Mansani Wolff Leal, por todo o apoio, amor incondicional e, principalmente, pelo exemplo de vida.

Aos meus queridos irmãos: Francisco, Jéssica e Bernardo Wolff Leal, pelos fortes laços familiares de apoio, confiança, carinho e dedicação.

Aos lindos e absolutos viajantes das palavras perdidas: Vitor Luiz Setem de Oliveira, Michele Cristina da Silva Santos, Mérie Ellen Weber de Oliveira, Lucas Ricardo Andreatta, Ian Anderson Castelli e Murilo Peres Matsunaga, pela incrível amizade, amor fraternal e por todo o apoio e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente, a Deus por me proporcionar força e coragem durante o percorrer e o desenvolvimento desse trabalho.

Aos Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza, Prof.^a Dr.^a Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza e Prof. Dr. Adriano da Silva, pela confiança conferida a mim e pela maestria na condução de seus trabalhos como professores, pesquisadores e orientadores.

À Dra. Heloísa de Lima Brandão, pelo interesse à pesquisa científica, experiência e, principalmente, pelas valiosas informações e dicas que me ajudaram durante o meu doutorado.

À Prof.^a Dr.^a Diana Thomé Fachin e Prof.^a Dr.^a Cinthia Bittencourt Spricigo, por acreditarem no meu potencial e me incentivar na continuidade dos meus estudos acadêmicos.

Ao LABSIN-LABMASSA - Laboratório de Transferência de Massa - da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), por toda a estrutura física que me permitiu realizar esse trabalho.

À empresa Coteminas, pela cessão dos materiais utilizados na elaboração desse estudo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao programa ANP/MECPETRO pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), pelas análises de MEV e EDX.

Ao Prof. Dr. Marco di Luccio e à Central de Análises, pelas análises de área superficial BET e de poros.

Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos e ao Laboratório Multiusuário de Difração de Raios-X pelas análises de DRX.

Aos colegas do grupo LABSIN/LABMASSA, em especial à Bruna L. M. F. Xavier, Carlos R. S. de Oliveira, Cecília Lenzi, Édipo Almeida, Ellen Rodrigues, Jéssica Mulinari, Luís Antônio Lourenço, Michaela Coradi, Priscila S. Shiki, Sarah M. Pasini, Tamires C. Costa e Vódice A. Feisther, pela amizade, companheirismo e apoio mútuo.

Ao Dr. Kayo A. Gheno, pelo suporte e pelas palavras acolhedoras nos momentos em que senti dificuldade.

À Larissa Corrêa Firmino, por todos os momentos em que brindamos a nossa companhia, pelo amor fraternal, pela amizade sincera e pelo aprendizado ao longo de nossa jornada.

E a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

Não há vergonha em não saber. O problema surge quando o pensamento e a conduta irracional se encarregam de preencher o vazio deixado pela ignorância.
Neil deGrasse Tyson

RESUMO

O fenol é uma das substâncias predominantes em efluentes de refinarias de petróleo e, além de ser considerado um composto tóxico, é recalcitrante no meio ambiente. Diversos métodos para a redução de compostos fenólicos em efluentes industriais têm sido estudados e, dentre eles, o processo Fenton tem sido amplamente empregado. O processo Fenton homogêneo atua eficientemente na oxidação de compostos, porém apresenta algumas desvantagens como a produção de lodo metálico. Face a esta problemática, o ferro pode ser imobilizado em suportes dando a origem a um catalisador para o processo Fenton heterogêneo. Muitos trabalhos foram realizados com o objetivo de encontrar catalisadores ativos e estáveis à lixiviação de ferro. Contudo, a maioria deles, apresentou perda do metal relativamente alta devido ao baixo pH de operação. O lodo têxtil, por sua vez, tem indicado características físico-químicas que podem ser vantajosas se aplicadas nesse processo. Portanto, neste trabalho foram preparados catalisadores de ferro a partir do material carbonoso resultante da pirólise do lodo físico-químico do tratamento do efluente têxtil, para o tratamento do fenol em água. O lodo têxtil foi caracterizado por análises físico-químicas e de composição de metais. Foi avaliada a influência da temperatura de pirólise e da concentração de Sulfato Ferroso no teor de ferro dos catalisadores obtendo-se dois catalisadores com 1,5 e 5,6 % de ferro. Esses catalisadores foram caracterizados por análise de área superficial BET, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX) e Difração de Raios-X (DRX). Avaliou-se a influência de fatores determinantes na peroxidação catalítica do fenol e, com base nos resultados, encontrou-se uma condição ótima: pH 3, temperatura 60 °C, 3 g·L⁻¹ do catalisador contendo 5,6 % de ferro e 11,8 mmol·L⁻¹ de H₂O₂. A análise de metais indicou que o lodo têxtil possui metais de interesse como o alumínio, ferro e cobre em sua composição. A caracterização dos catalisadores indicou uma área superficial com microporosidade bem desenvolvida e a presença de estruturas de hematita na matriz carbonosa. O processo de degradação alcançou uma conversão de 98,2 % de fenol com 68,2 % de mineralização, 88,2 % de eficiência do consumo de oxidante e 2,11 mg·L⁻¹ de ferro lixiviado em 150 min de reação. O catalisador apresentou atividade por até 5 ciclos de uso, porém com perda na eficiência.

Palavras-Chave: Ativação com FeSO₄. Lodo têxtil. Peroxidação catalítica. Lixiviação de ferro. Fenol.

ABSTRACT

Phenol is one of the predominant substances in the petroleum refineries wastewaters. It is considered toxic and recalcitrant to the environment. Several methods for the phenol removal in industrial wastewater have been studied and among them, Fenton process has been widely used. The homogeneous Fenton system acts efficiently in the removal of organic compounds, but it has some disadvantages such as the production of chemical sludge. Based on these considerations, the iron can be immobilized over a support, giving rise to the heterogeneous Fenton catalysts. Several studies were devoted to search stable catalysts with no or very low iron leaching under the operational conditions of the process. However, most of them showed relatively high iron loss due to the low pH. Alternatively, the textile sludge has indicated physical-chemical properties that can be advantageous if applied to this process. Therefore, in this work, iron catalysts were prepared from the physical-chemical textile sludge for the treatment of phenol in water. The textile sludge was characterized by physical-chemical and metal composition analyses. The influence of the pyrolysis temperature and the ferrous sulfate concentration on the catalysts iron content was evaluated, obtaining two catalysts with 1.5 and 5.6 %. These catalysts were characterized by BET surface area, Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Dispersive Spectroscopy (EDS) and X-ray Diffraction (XRD). The determinant factors on phenol catalytic peroxidation were evaluated, and an optimal condition was found at pH 3, 60 °C, 3 g·L⁻¹ of the catalyst containing 5.6 % of iron and 11.8 mmol·L⁻¹ of H₂O₂. The metal analysis indicated that the textile sludge has metals of interest for the heterogeneous Fenton process such as aluminum, iron, and copper in its composition. The catalysts characterization indicated a reasonable surface area with a well-developed microporosity and the presence of Hematite structures in the carbonaceous matrix. The degradation process achieved 98.2 % of phenol conversion, 68.2 % of mineralization, 88.2 % of the efficiency of oxidant consumption and 2.11 mg·L⁻¹ of iron leaching in 150 min of reaction. The catalyst presented activity for up to 5 cycles of use, but with loss of efficiency.

Keywords: FeSO₄ activation. Textile sludge. Catalytic wet peroxide oxidation. Iron leaching. Phenol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema geral de uma refinaria de petróleo.....	45
Figura 2 - Diagrama esquemático dos mecanismos interfaciais de sistemas Fenton heterogêneos catalisados por materiais à base de ferro: a) mecanismo Fenton homogêneo induzido pela lixiviação de Ferro superficial; b) mecanismo de catálise heterogênea (Simplificação da superfície de materiais à base de Ferro em solução aquosa).	56
Figura 3 - Mecanismo de oxidação do fenol por zeólita impregnada com ferro em um reator de leito fixo.....	61
Figura 4 - Mecanismo para a oxidação do fenol.	61
Figura 5 - Rotas de reação propostas pelo Modelo Cinético Generalizado.	64
Figura 6 - Esquema do sistema empregado para o processo de pirólise.	79
Figura 7- ATG das amostras de lodo em atmosfera de N ₂	92
Figura 8 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ (77 K) sobre os catalisadores.	95
Figura 9 - Imagens obtidas por microscopia de varredura eletrônica (MEV) para os catalisadores: (a) e (b) 1,5 % Fe, (c) e (d) 5,6 % Fe.	97
Figura 10 - Fotomicrografias e análise de EDX dos catalisadores (a) 1,5 % Fe; (b) 5,6 % Fe	98
Figura 11 - Difratoograma dos catalisadores: (a) 1,5 % Fe; (b) 5,6 % Fe.	99
Figura 12 - Perfil de degradação do fenol, do COT e do consumo de H ₂ O ₂ em um processo Fenton heterogêneo em batelada a 70 °C, pH inicial 3, [Ph] ₀ = 1,06 mmol·L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] ₀ = 14,7 mmol·L ⁻¹ , COT ₀ = 72 mg·L ⁻¹ e 5 g·L ⁻¹ do catalisador 1,5 % Fe.	101

Figura 13 - Perfil de degradação do fenol e do COT para os processos de adsorção, de peroxidação na ausência de catalisador e de Fenton homogêneo a 0,5 mg·L⁻¹ de Fe. Condições do processo: batelada a °C, pH inicial 3, [Ph]₀ = 1,06 mmol·L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 14,7 mmol·L⁻¹, COT₀ = 72 mg·L⁻¹, 5 g·L⁻¹ de do catalisador 1,5 % Fe..... 102

Figura 14 - Exemplo da obtenção dos dados de um ponto do planejamento no perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H₂O₂ e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: *X*₁ - pH 3, *X*₂ - 70 °C, *X*₃ - 2 g·L⁻¹, *X*₄ - 11,8 mmol·L⁻¹, *X*₅ - catalisador 5,6 % Fe. Condições iniciais: [Ph]₀ = 1,06 mmol·L⁻¹, COT₀ = 72 mg·L⁻¹..... 104

Figura 15 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial fracionário 2⁵⁻² para a redução de fenol (*Ph_R*). Fatores: (*X*₁) pH, (*X*₂) Temperatura, (*X*₃) Concentração do catalisador, (*X*₄) Concentração de H₂O₂, (*X*₅) Tipo de catalisador. 107

Figura 16 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial fracionário 2⁵⁻² para a redução de COT (*COT_R*). Fatores: (*X*₁) pH, (*X*₂) Temperatura, (*X*₃) Concentração do catalisador, (*X*₄) Concentração de H₂O₂, (*X*₅) Tipo de catalisador. 107

Figura 17 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial fracionário 2⁵⁻² para a eficiência do consumo de H₂O₂ (*η_{H2O2}*). Fatores: (*X*₁) pH, (*X*₂) Temperatura, (*X*₃) Concentração do catalisador, (*X*₄) Concentração de H₂O₂, (*X*₅) Tipo de catalisador. 108

Figura 18 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial fracionário 2⁵⁻² para a taxa de decomposição inicial de H₂O₂ (*-r_{H2O2}*). Fatores: (*X*₁) pH, (*X*₂) Temperatura, (*X*₃) Concentração do catalisador, (*X*₄) Concentração de H₂O₂, (*X*₅) Tipo de catalisador. 108

Figura 19 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial fracionário 2⁵⁻² para a concentração de Fe lixiviado ([Fe]_L). Fatores: (*X*₁) pH, (*X*₂) Temperatura, (*X*₃) Concentração do catalisador, (*X*₄) Concentração de H₂O₂, (*X*₅) Tipo de catalisador. 109

Figura 20 - Exemplo da obtenção dos dados de um ponto do planejamento no perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 3, X_2 - 60 °C, X_3 - 3 g·L⁻¹. Condições iniciais: $[Ph]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $COT_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, catalisador 5,6 % Fe.... 112

Figura 21 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2^3 para a redução de fenol (Ph_R). Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador..... 114

Figura 22 - Superfície de contorno para o percentual de redução de fenol (Ph_R (%)) a pH 3, $[H_2O_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e catalisador 5,6 % Fe. .. 115

Figura 23 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2^3 para a redução de COT (COT_R). Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador. 115

Figura 24 - Superfície de contorno para o percentual de redução de COT (COT_R (%)) a pH 3, $[H_2O_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e catalisador 5,6 % Fe. 116

Figura 25 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2^3 para a eficiência do consumo de H_2O_2 ($\eta_{H_2O_2}$). Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador. 117

Figura 26 - Superfície de contorno para a eficiência do consumo de H_2O_2 ($\eta_{H_2O_2}$ (%)) a pH 3, $[H_2O_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e catalisador 5,6 % Fe..... 117

Figura 27 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2^3 para a taxa de decomposição inicial de H_2O_2 ($-r_{H_2O_2}$). Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador..... 118

Figura 28 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2^3 para a concentração de Fe lixiviado ($[Fe]_L$). Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador. 119

Figura 29 - Superfície de contorno para a concentração de Fe lixiviado ($[Fe]_L$ (mg·L⁻¹)) a pH 3, $[H_2O_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e catalisador 5,6 % Fe..... 120

Figura 30 - Perfil da concentração de hidroquinona (*Hqn*), p-benzoquinona (*p-Bqn*) e catecol (*Ctc*), em diferentes condições de processo. **Condição 1:** pH 3, Temperatura 60 °C, 3 g·L⁻¹ de catalisador, 11,8 mmol·L⁻¹ de H₂O₂; **Condição 2:** pH 4, Temperatura 50 °C, 2 g·L⁻¹ de catalisador, 11,8 mmol·L⁻¹ de H₂O₂; **Condição 3:** pH 5, Temperatura 60 °C, 3 g·L⁻¹ de catalisador, 11,8 mmol·L⁻¹ de H₂O₂. 121

Figura 31 - Perfil de adsorção do fenol e da concentração de COT com o catalisador 5,6 % Fe. Condições de processo: pH 3, temperatura 60 °C, 3 g·L⁻¹ de catalisador. Condições iniciais: [Ph]₀ = 1,06 mmol·L⁻¹, COT₀ = 72 mg·L⁻¹. 124

Figura 32 - Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H₂O₂ e da formação dos intermediários de reação no processo Fenton homogêneo ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Condições de processo: pH 3, temperatura 60 °C, 2,0 mg·L⁻¹ de Fe em solução. Condições iniciais: [Ph]₀ = 1,06 mmol·L⁻¹, COT₀ = 72 mg·L⁻¹. 125

Figura 33 - Ajuste do Modelo Cinético Generalizado à condição ótima do processo..... 127

Figura 34 - Estabilidade do Catalisador 5,6 % Fe no percentual de redução de fenol (*Ph_R*), de COT (*COT_R*) e na concentração de Fe lixiviado (*[Fe]_L*). Condições de processo: pH 3, temperatura 60 °C, 3 g·L⁻¹ de catalisador. Condições iniciais: [Ph]₀ = 1,06 mmol·L⁻¹, COT₀ = 72 mg·L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 11,8 mmol·L⁻¹. 129

Figura 35 - Avaliação do tipo do lodo têxtil no percentual de redução de fenol (*Ph_R*), de COT (*COT_R*) e na concentração de Fe lixiviado (*[Fe]_L*). Condições de processo: pH 3, temperatura 60 °C, 3 g·L⁻¹ de catalisador. Condições iniciais: [Ph]₀ = 1,06 mmol·L⁻¹, COT₀ = 72 mg·L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 11,8 mmol·L⁻¹. 131

Figura A.1 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Na (mg·L⁻¹) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,0037; Ordenada na origem: 0,0071; R²: 0,999; Limite de detecção: 1,72 mg·L⁻¹. 151

Figura A.2 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de K ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,4192; Ordenada na origem: -0,0143; R^2 : 0,999; Limite de detecção: $0,03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 151

Figura A.3 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Mg ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,7871; Ordenada na origem: 0,0392; R^2 : 0,999; Limite de detecção: $0,04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 152

Figura A.4 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Ca ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,0224; Ordenada na origem: 0,0038; R^2 : 0,999; Limite de detecção: $0,19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 152

Figura A.5 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Cr ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,0088; Ordenada na origem: 0,0011; R^2 : 0,998; Limite de detecção: $0,07 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 153

Figura A.6 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Fe ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,0370; Ordenada na origem: 0,0019; R^2 : 0,997; Limite de detecção: $0,09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 153

Figura A.7 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Ni ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,0624; Ordenada na origem: 0,0047; R^2 : 0,994; Limite de detecção: $0,15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 154

Figura A.8 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Cu ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,0782; Ordenada na origem: 0,0604; R^2 : 0,989; Limite de detecção: $0,33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 154

Figura A.9 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Zn ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,3192; Ordenada na origem: 0,0064; R^2 : 0,998; Limite de detecção: $0,04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 155

Figura A.10 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Cd ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,3457; Ordenada na origem: 0,0081; R^2 : 0,996; Limite de detecção: $0,06\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 155

Figura A.11 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Al ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,0024; Ordenada na origem: -0,0013; R^2 : 0,995; Limite de detecção: $1,39\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 156

Figura A.12 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Pb ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,0248; Ordenada na origem: 0,0014; R^2 : 0,999; Limite de detecção: $0,004\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 156

Figura A.13 - Curva de calibração entre a área e concentração de fenol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por CLAE. Inclinação: 25052; Ordenada na origem: 5051; R^2 : 0,997; Limite de detecção: $0,8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 157

Figura A.14 - Curva de calibração entre a área e concentração de hidroquinona ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por CLAE. Inclinação: 8136; Ordenada na origem: 97; R^2 : 0,999; Limite de detecção: $0,8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 157

Figura A.15 - Curva de calibração entre a área e concentração de catecol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por CLAE. Inclinação: 21419; Ordenada na origem: -653; R^2 : 0,999; Limite de detecção: $0,09\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 158

Figura A.16 - Curva de calibração entre a área e concentração de p-benzoquinona ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por CLAE. Inclinação: 13070; Ordenada na origem: 2810; R^2 : 0,998; Limite de detecção: $0,4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 158

Figura A.17 - Curva de calibração de gama baixa entre a absorbância e concentração de H_2O_2 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) segundo a metodologia de Nogueira, Oliveira e Paterlini (2005). Inclinação: 0,0008; Ordenada na origem: -0,0002; R^2 : 0,999; Limite de detecção: $0,9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 159

Figura A.18 - Curva de calibração de gama alta entre a absorbância e concentração de H_2O_2 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) segundo a metodologia de Nogueira, Oliveira e Paterlini (2005). Inclinação: 0,0008; Ordenada na origem: 0,0041; R^2 : 0,998; Limite de detecção: $23,1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 159

Figura A.19 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Fe total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) segundo a metodologia da ISO 6332:1988. Inclinação: 0,1353; Ordenada na origem: -0,0056; R^2 : 0,999; Limite de detecção: $0,08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 160

Figura A.20 - Curva de calibração entre a absorbância e DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Inclinação: 0,0004; Ordenada na origem: 0,0015; R^2 : 0,999; Limite de detecção: $3,84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 160

Figura A.21 - Ensaio 1 e 9: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 3, X_2 - 25 °C, X_3 - $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, X_4 - $17,6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, X_5 - catalisador 5,6 % Fe. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 161

Figura A.22 - Ensaio 2 e 10: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 7, X_2 - 25 °C, X_3 - $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, X_4 - $11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, X_5 - catalisador 1,5 % Fe. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 161

Figura A.23 - Ensaio 3 e 11: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 3, X_2 - 70 °C, X_3 - $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, X_4 - $11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, X_5 - catalisador 5,6 % Fe. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 162

Figura A.24 - Ensaio 4 e 12: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 7, X_2 - 70 °C, X_3 - $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, X_4 - $17,6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, X_5 - catalisador 1,5 % Fe. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 162

Figura A.25 - Ensaio 5 e 13: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 3, X_2 - 25 °C, X_3 - $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, X_4 - $17,6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, X_5 - catalisador 1,5 % Fe. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 163

Figura A.26 - Ensaio 6 e 14: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 7, X_2 - 25 °C, X_3 - 10 g·L⁻¹, X_4 - 11,8 mmol·L⁻¹, X_5 - catalisador 5,6 % Fe. Condições iniciais: $[Ph]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $COT_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 163

Figura A.27 - Ensaio 7 e 15: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 3, X_2 - 70 °C, X_3 - 10 g·L⁻¹, X_4 - 11,8 mmol·L⁻¹, X_5 - catalisador 1,5 % Fe. Condições iniciais: $[Ph]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $COT_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 164

Figura A.28 - Ensaio 8 e 16: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 7, X_2 - 70 °C, X_3 - 10 g·L⁻¹, X_4 - 17,6 mmol·L⁻¹, X_5 - catalisador 5,6 % Fe. Condições iniciais: $[Ph]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $COT_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 164

Figura A.29 - Ensaio 1 e 10: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 3, X_2 - 40 °C, X_3 - 1 g·L⁻¹. Condições iniciais: $[Ph]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $COT_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Catalisador 5,6 % Fe. 165

Figura A.30 - Ensaio 2 e 11: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 5, X_2 - 40 °C, X_3 - 1 g·L⁻¹. Condições iniciais: $[Ph]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $COT_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Catalisador 5,6 % Fe. 165

Figura A. 31 - Ensaio 3 e 12: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 3, X_2 - 60 °C, X_3 - 1 g·L⁻¹. Condições iniciais: $[Ph]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $COT_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Catalisador 5,6 % Fe. 166

Figura A.32 - Ensaios 4 e 13: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 5, X_2 - 60 °C, X_3 - 1 g·L⁻¹. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Catalisador 5,6 % Fe. 166

Figura A.33 - Ensaios 5 e 14: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 3, X_2 - 40 °C, X_3 - 3 g·L⁻¹. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Catalisador 5,6 % Fe. 167

Figura A.34 - Ensaios 6 e 15: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 5, X_2 - 40 °C, X_3 - 3 g·L⁻¹. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Catalisador 5,6 % Fe. 167

Figura A.35 - Ensaios 7 e 16: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 3, X_2 - 60 °C, X_3 - 3 g·L⁻¹. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Catalisador 5,6 % Fe. 168

Figura A.36 - Ensaios 8 e 17: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 5, X_2 - 60 °C, X_3 - 3 g·L⁻¹. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Catalisador 5,6 % Fe. 168

Figura A.37 - Ensaios 9 e 18: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 4, X_2 - 50 °C, X_3 - 2 g·L⁻¹. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Catalisador 5,6 % Fe. 169

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Processos de refino e possíveis poluentes presentes em suas águas residuais. 46

Quadro 2 - Processos de tratamento de efluentes têxteis..... 66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do fenol.	49
Tabela 2 - Potencial de redução padrão de oxidantes em meio ácido. ..	51
Tabela 3 - Contribuições científicas na degradação de compostos pelo processo Fenton heterogêneo ([COT]: Concentração de Carbono Orgânico Total, COT_R : Percentual de redução de COT, Ph_R : Percentual de redução de fenol, $(H_2O_2)_R$: Percentual de redução de H_2O_2 , C_{cat} : Concentração do catalisador, T: Temperatura, R: Razão estequiométrica do oxidante, $t_{reação}$: tempo de reação).....	71
Tabela 4 - Características do fenol redestilado da marca SIGMA ALDRICH.....	75
Tabela 5 - Resultados das análises físico-químicas do lodo têxtil.	89
Tabela 6 - Resultados da análise de metais do lodo têxtil.	90
Tabela 7 - Efeito da temperatura no teor de Fe dos catalisadores pirolisados.	93
Tabela 8 - Efeito da Concentração de $FeSO_4$ no teor de Fe dos catalisadores.	94
Tabela 9 - Resultados da análise BET para os catalisadores.....	96
Tabela 10 - Percentual em massa dos elementos químicos detectados pela análise de EDX.	98
Tabela 11 - Parâmetros e níveis experimentais avaliados no planejamento fatorial fracionário das cinéticas de degradação do fenol pelo processo de Fenton heterogêneo.....	104
Tabela 12 - Matriz experimental e resultados referentes ao percentual de redução de fenol (Ph_R), percentual de redução de COT (COT_R), eficiência do consumo de oxidante ($\eta_{H_2O_2}$), taxa de decomposição inicial de H_2O_2 ($-r_{H_2O_2}$) e concentração de Fe lixiviado ($[Fe]_L$).....	105
Tabela 13 - Parâmetros e níveis experimentais avaliados no planejamento fatorial completo das cinéticas de degradação do fenol pelo processo de Fenton heterogêneo.....	111

Tabela 14 - Matriz experimental e resultados referentes ao percentual de redução de fenol (Ph_R), percentual de redução de COT (COT_R), eficiência do consumo de oxidante ($\eta_{H_2O_2}$), taxa de decomposição inicial de H_2O_2 ($-r_{H_2O_2}$) e concentração de Fe lixiviado ($[Fe]_L$).	113
Tabela 15 - Resultados da biodegradabilidade do efluente antes e após o tratamento por Fenton heterogêneo na condição ótima encontrada. ...	126
Tabela 16 - Análise de variância do ajuste não linear do Modelo Cinético Generalizado.....	127
Tabela 17 - Teor de Fe dos catalisadores obtidos a partir de diferentes lotes de lodo têxtil.....	130
Tabela B.1 - Relação de marcas e modelos dos equipamentos e coadjuvantes utilizados.	171
Tabela B.2 - ANOVA para as diferentes temperaturas de tratamento para o processo de pirólise.....	172
Tabela B.3 - ANOVA para as diferentes concentrações de $FeSO_4$ do tratamento de impregnação seguido pelo processo de pirólise..	172
Tabela B.4 - ANOVA para o ajuste dos dados experimentais de Ph_R (%) ao modelo de regressão quadrático. Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador, (X_4) Concentração de H_2O_2 , (X_5) Tipo de catalisador ($R^2 = 0,5772$).....	172
Tabela B.5 - ANOVA para o ajuste dos dados experimentais de COT_R (%) ao modelo de regressão quadrático. Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador, (X_4) Concentração de H_2O_2 , (X_5) Tipo de catalisador ($R^2 = 0,6793$).	173
Tabela B.6 - ANOVA para o ajuste dos dados experimentais de $\eta_{H_2O_2}$ (%) ao modelo de regressão quadrático. Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador, (X_4) Concentração de H_2O_2 , (X_5) Tipo de catalisador ($R^2 = 0,7624$).	173
Tabela B.7 - ANOVA para o ajuste dos dados experimentais de $-r_{H_2O_2}$ ($mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$) ao modelo de regressão quadrático. Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador, (X_4) Concentração de H_2O_2 , (X_5) Tipo de catalisador ($R^2 = 0,7799$).....	174

Tabela B.8 - ANOVA para o ajuste dos dados experimentais de $[Fe]_L$ ($mg \cdot L^{-1}$) ao modelo de regressão quadrático. Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador, (X_4) Concentração de H_2O_2 , (X_5) Tipo de catalisador ($R^2 = 0,6945$).....	174
Tabela B.9 - ANOVA para o ajuste dos dados experimentais de Ph_R (%) ao modelo de regressão quadrático. Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador ($R^2 = 0,9585$).....	175
Tabela B.10 - ANOVA para o ajuste dos dados experimentais de COT_R (%) ao modelo de regressão quadrático. Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador ($R^2 = 0,9887$).	175
Tabela B.11 - ANOVA para o ajuste dos dados experimentais de $\eta_{H_2O_2}$ (%) ao modelo de regressão quadrático. Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador ($R^2 = 0,9795$).	176
Tabela B.12 - ANOVA para o ajuste dos dados experimentais de $-r_{H_2O_2}$ ($mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$) ao modelo de regressão quadrático. Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador ($R^2 = 0,9402$)....	176
Tabela B.13- ANOVA para o ajuste dos dados experimentais de $[Fe]_L$ ($mg \cdot L^{-1}$) ao modelo de regressão quadrático. Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador ($R^2 = 0,9474$).	177

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de variância
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
APHA	American Public Health Association
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing Materials
ATG	Análise Termogravimétrica
BET	Área superficial obtida pelo método de Brunauer, Emmett e Teller
CI	Carbono Inorgânico
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio em 5 dias
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios X
EDX	Espectrometria de energia dispersiva de raios X
FATMA	Fundação do Meio Ambiente
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LABMASSA	Laboratório de Transferência de Massa
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
POAs	Processos de oxidação avançados
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
WHO	World Health Organization

LISTA DE SÍMBOLOS

q_t	Capacidade de adsorção ou quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente no instante t	$mg \cdot g^{-1}$
C_0	Concentração de adsorbato inicial na fase fluida	$mg \cdot L^{-1}$
C_t	Concentração de adsorbato na fase fluida no instante t	$mg \cdot L^{-1}$
$[COT]$	Concentração de Carbono Orgânico Total	$mg \cdot L^{-1}$
$[Ph]$	Concentração de fenol	$mol \cdot L^{-1}$
$[Fe]_L$	Concentração de ferro lixiviado	$mg \cdot L^{-1}$
$[H_2O_2]$	Concentração de peróxido de hidrogênio	$mol \cdot L^{-1}$
$[HO^\bullet]$	Concentração do radical hidroxil	$mol \cdot L^{-1};$
S_t	Concentração total de sítios	$mol \cdot L^{-1}$
k	Constante cinética de primeira ordem ou segunda ordem	min^{-1} ou $L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
k_{ap}	Constante cinética de pseudo-primeira ordem aparente	min^{-1}
K_H	Constante de equilíbrio	$L \cdot mol^{-1}$
$\eta_{H_2O_2}$	Eficiência do consumo de oxidante	%
W	Massa do adsorvente	g
COT_R	Percentual de Redução de Carbono Orgânico Total	%
Ph_R	Percentual de Redução do fenol	%
$(H_2O_2)_R$	Percentual de Redução de peróxido de hidrogênio	%
$R_{H_2O_2}$	Razão entre a razão molar experimental do oxidante e a razão molar estequiométrica	-
r_H	Taxa de decomposição do H_2O_2	$mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$
$-r_{H_2O_2}$	Taxa de decomposição inicial do H_2O_2	$mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$
T	Temperatura	$^\circ C$ ou K
t	Tempo do processo	min
V	Volume da fase fluida	L

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	39
1.1	OBJETIVOS	41
1.1.1	Objetivo geral	41
1.1.2	Objetivos específicos	41
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	43
2.1	O PETRÓLEO	43
2.2	O PROCESSO DE REFINO DO PETRÓLEO	43
2.3	GERAÇÃO DE EFLUENTES NAS REFINARIAS DE PETRÓLEO	46
2.4	TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS EM REFINARIAS	48
2.5	O FENOL.....	49
2.6	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)	50
2.6.1	Vantagens e desvantagens dos POA	52
2.6.2	Processo de Fenton homogêneo ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)	53
2.6.3	Processo de Fenton heterogêneo ($\text{H}_2\text{O}_2/\equiv\text{Fe}^{2+}/\equiv\text{Fe}^{3+}$)	55
2.6.3.1	Mecanismo e cinética de degradação catalítica do H_2O_2	57
2.6.4	Mecanismo e cinética de oxidação do fenol.....	60
2.7	PROBLEMÁTICA DO LODO INDUSTRIAL E SUAS APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS	65
2.8	ESTUDOS DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA POR FENTON HETEROGÊNEO	68
2.9	CONTRIBUIÇÕES DO PRESENTE TRABALHO.....	72
3	MATERIAL E MÉTODOS	75
3.1	MATERIAL	75
3.2	PRÉ-TRATAMENTO DO LODO.....	76
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO LODO TÊXTIL.....	76

3.3.1	Análises físico-químicas.....	76
3.3.2	Análise da composição de metais.....	77
3.3.3	Análise termogravimétrica.....	78
3.4	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE E DO PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO NO TEOR DE FERRO DO CATALISADOR	78
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	80
3.5.1	Área superficial BET	80
3.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX)	81
3.5.3	Difração de Raios-X (DRX).....	81
3.6	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR FENTON HETEROGÊNEO	81
3.6.1	Determinação da concentração do fenol e intermediário	82
3.6.2	Determinação do Carbono Orgânico Total (COT).....	82
3.6.3	Determinação da concentração de H₂O₂.....	83
3.6.4	Determinação da concentração de ferro	84
3.6.5	Determinação da eficiência do consumo de oxidante (η_{H2O2}).....	84
3.6.6	Determinação da biodegradabilidade do efluente.....	85
3.6.6.1	Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) ...	85
3.6.6.2	Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅)	85
3.6.7	Determinação da capacidade de adsorção do catalisador	86
3.7	ANÁLISE ESTATÍSTICA DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO E DA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO	86
3.8	AJUSTE DO MODELO CINÉTICO.....	87

3.9	AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO CATALISADOR...	88
3.10	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO EM DIFERENTES LOTES DE LODO TÊXTIL	88
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO LODO	89
4.1.1	Análises físico-químicas	89
4.1.2	Análises de metais	90
4.1.3	Análise termogravimétrica (ATG)	91
4.2	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE E DO PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO NO TEOR DE FERRO DO CATALISADOR	92
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	94
4.3.1	Área superficial BET	94
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia Dispersiva de Raios-X	96
4.3.3	Difração de Raios-X	99
4.4	TESTES PRELIMINARES DA DEGRADAÇÃO DO FENOL	100
4.5	INFLUENCIA DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO NA DEGRADAÇÃO DO FENOL POR FENTON HETEROGÊNEO	103
4.6	OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO	111
4.6.1	Influência das condições do processo na formação dos intermediários	120
4.7	ASPECTOS DA CONDIÇÃO ÓTIMA DO PROCESSO	122
4.7.1	Influência da adsorção e do processo homogêneo	123
4.7.2	Avaliação da biodegradabilidade do efluente	125
4.8	AJUSTE DO MODELO CINÉTICO GENERALIZADO	127

4.9	AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO CATALISADOR	128
4.10	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO EM DIFERENTES LOTES DE LODO TÊXTIL	130
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	133
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	134
	REFERÊNCIAS.....	137
	APÊNDICE A – Figuras.....	151
	APÊNDICE B – Tabelas.....	171

1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios para a comunidade científica é a preservação da vida humana e do meio ambiente. Em contrapartida, o crescimento das atividades antrópicas e a utilização dos recursos naturais nos processos produtivos têm gerado uma quantidade expressiva de resíduos, os quais podem potencializar o impacto ambiental. A fim de conter tais problemas, as legislações, por sua vez, têm se tornado cada vez mais rigorosas, o que acarreta em problemas técnicos e econômicos para as empresas.

Nas refinarias de petróleo, os efluentes são primariamente produzidos durante o processo de refino e do beneficiamento de combustíveis, lubrificantes e intermediários petroquímicos. Essas atividades podem gerar grandes volumes de efluentes que tem em sua composição óleos, graxas, compostos orgânicos tóxicos e recalcitrantes.

Dentre esses compostos, os fenóis e seus derivados representam uma das famílias mais abundantes de substâncias tóxicas, sendo resistentes à biodegradação e recalcitrantes no meio ambiente. Por conta disso, a redução efetiva desses poluentes tem sido investigada nas últimas décadas, o que tornou esses compostos como modelos para o tratamento de efluentes.

Diversos artigos sobre a redução de fenóis em efluentes industriais têm sido publicados, utilizando separação física, biodegradação e processos oxidativos avançados (POA). Os POA são definidos como aqueles que envolvem a geração de radicais hidroxil em quantidade suficiente para promover a purificação da água a partir de técnicas como a do ultrassom, plasma e eletro-oxidação, junto aos processos clássicos que utilizam o peróxido de hidrogênio (processos Fenton, Foto-Fenton, Eletro-Fenton e Fenton-like) ou o ozônio.

Os processos Fenton são sistemas homogêneos de íons de ferro e peróxido de hidrogênio que atuam eficientemente na oxidação de vários compostos orgânicos em soluções aquosas. Tais sistemas são conhecidos como os mais apropriados para o tratamento de efluentes que contém compostos resistentes aos processos convencionais. Contudo, o Fenton homogêneo possui algumas desvantagens como, por exemplo, a faixa limitada de pH, a produção de lodo metálico, o qual possui difícil disposição final, e a desativação do catalisador pela presença de complexantes de ferro como os ânions de fosfato. Face a esta problemática, o ferro pode ser imobilizado de uma forma estável em determinados suportes dando a origem a um catalisador que pode ser utilizado no processo chamado Fenton heterogêneo ou Peroxidação

Catalítica. Os catalisadores do tipo Fenton heterogêneo apresentam uma rota promissora, pois não causam problemas de disposição de lodo metálico e possuem atividade similar aos processos de interesse, especialmente para o tratamento de efluentes.

Muitos trabalhos foram realizados com o objetivo de encontrar catalisadores com atividade e estabilidade adequadas, frente às condições ácidas nas quais as reações de oxidação ocorrem. Até o momento, materiais como zeólitas, argilas pilarizadas, alumina e carvão ativado têm sido usados como suportes para a preparação de catalisadores. Contudo, a maioria deles, especialmente o carvão ativado, apresenta uma lixiviação de ferro relativamente alta ($> 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de acordo com o CONAMA 375/2005 para águas doces de classe 3) devido ao pH ácido ou à baixa estabilidade química dos suportes. Desta forma, grande parte dos esforços neste campo é dedicado à busca de catalisadores estáveis com pouca ou nenhuma lixiviação de ferro dentro das condições operacionais.

O grupo de pesquisa do Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA), em conjunto com a Coteminas S.A., desenvolveu nos últimos anos diversas formas de aplicação do lodo têxtil no tratamento de efluentes, como os trabalhos com o uso de materiais adsorventes para a redução de corantes têxteis de águas residuais, suportes impregnados com substâncias nutricionais para a formação de biofilme no tratamento biológico de efluentes e produtos como agentes antimicrobianos e antiespumantes. Estes desenvolvimentos tiveram como base o tratamento térmico e químico da biomassa do tratamento biológico e do lodo do processo físico-químico do tratamento de efluentes da indústria têxtil. Os esforços entre o grupo de pesquisa e a empresa conduziram à implementação de uma unidade piloto de pirólise de lodo, a qual possibilitou, a partir de então, o estudo da aplicação dos produtos obtidos na própria cadeia do tratamento de efluentes.

O respaldo científico de todos esses trabalhos indicou que o lodo têxtil, especialmente aquele oriundo do tratamento físico-químico, apresenta características físico-químicas e estruturais que podem ser vantajosas se aplicadas para a obtenção de um catalisador do tipo Fenton heterogêneo.

Assim, o objetivo deste trabalho foi preparar catalisadores de ferro estáveis por meio do tratamento químico e térmico do lodo físico-químico da indústria têxtil utilizando o fenol como modelo de poluente emergente. A obtenção desses catalisadores foi feita com base nas premissas de Mohedano *et al.* (2014), Bedia *et al.* (2016) e na patente INPI- RJ PI 0703182-3 de Souza *et al.* (2007).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de catalisadores Fenton heterogêneo, a partir da pirólise do lodo físico-químico da indústria têxtil, para a degradação de fenol em água.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Avaliar a composição e as características físico-químicas da matéria-prima;
- b) Verificar a influência da temperatura de pirólise e da concentração de sulfato ferroso no teor de ferro dos catalisadores obtidos;
- c) Avaliar as características físico-químicas e estruturais dos catalisadores, por meio das análises de área superficial BET, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX) e Difração de Raios-X (DRX);
- d) Analisar a influência de fatores fundamentais no processo de peroxidação catalítica do fenol e, a partir disso, avaliar as condições ótimas de operação;
- e) Avaliar o ajuste de um modelo cinético que descreva o comportamento do processo de oxidação na condição operacional ótima;
- f) Avaliar a estabilidade do material na degradação do fenol, por meio de testes de reuso do catalisador;
- g) Avaliar a sazonalidade do lodo na produção de catalisadores Fenton heterogêneo ao comparar a redução de fenol, Carbono Orgânico Total e concentração de ferro lixiviado entre cada catalisador.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada a revisão dos principais tópicos deste trabalho, os quais irão abordar os seguintes temas: o petróleo e o seu processo de refino: a geração, as características e o tratamento de efluentes do processo: o fenol como poluente aquoso; os processos de oxidação avançada, em especial o processo Fenton; a problemática do lodo industrial e suas aplicações tecnológicas; e trabalhos correlacionados com o processo Fenton heterogêneo.

2.1 O PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, na qual sua composição pode variar significativamente em função do seu reservatório de origem. Segundo a American Society for Testing Materials (ASTM), por meio da norma D4175-09a (2010), é definido como: uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente em hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados e outros elementos (FARAH, 2015; MARIANO, 2001).

Atualmente, no nível nacional, a fim de atender à crescente demanda desses derivados e também de diminuir a dependência de importação, o Brasil conta com 18 refinarias, as quais alcançaram o volume de petróleo refinado na faixa de 106 milhões de metros cúbicos por ano (ANP, 2016)¹.

Por consequência, o emprego de água nas refinarias acompanha o crescimento da demanda, pois sua aplicação é bastante diversificada dentro da cadeia de produção. Segundo Anze (2013), a água pode ser empregada em processos de resfriamento, geração de vapor, combate a incêndios, uso humano, serviços gerais, ou aplicada diretamente no processo. Esse último, portanto, resulta na formação de efluentes petroquímicos, os quais apresentam uma gama bastante variada de compostos a serem tratados.

2.2 O PROCESSO DE REFINO DO PETRÓLEO

Nos primórdios da tecnologia de refino, o óleo bruto era somente separado para a obtenção de querosene, por meio de alambiques de

¹ Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos>>. Acesso em 19 de janeiro de 2017.

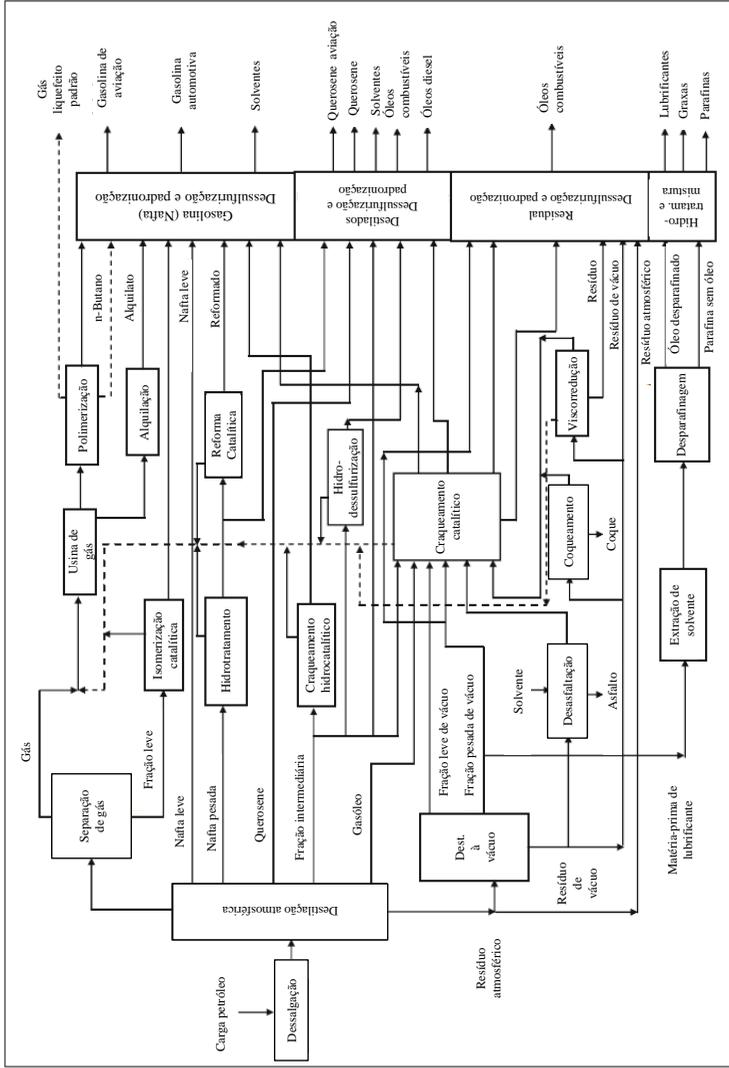
batelada. As demais frações obtidas eram consideradas resíduos e, assim, eram descartadas ou incineradas. Porém, com o advento dos motores a combustão, gasolinas aprimoradas, óleos combustíveis e lubrificantes tornaram-se necessários. Consequentemente, as refinarias foram, aos poucos, sendo modificadas para atender essas necessidades (FARAH, 2015; KING *et al.*, 2001; PEDROZO *et al.*, 2002).

Nesse sentido, compreende-se o refino de petróleo como uma série de processos físicos e químicos que promovem o aproveitamento de seu potencial energético por meio da obtenção de derivados, com composição e propriedades físico-químicas conhecidas. Contudo, esses processos tendem a ser diferentes dependendo das características iniciais do óleo, tais como cor, viscosidade, densidade, acidez, teor de enxofre, entre outros (BARBOSA, 2007; LUZ, 2009).

De forma simples, segundo Leffler (2008), o refino do petróleo pode ser dividido em cinco etapas, as quais podem ser desmembradas conforme ilustra a Figura 1, em um diagrama geral dos processos de refino:

- a) Separação: tanto por destilação como por absorção, é um processo no qual os compostos permanecem intactos e nenhuma reação ocorre;
- b) Craqueamento: por meio de um catalisador, na presença ou não de hidrogênio, é realizada a quebra de moléculas complexas em outras mais simples, como no craqueamento catalítico, hidrotratamento e coqueamento retardado;
- c) Reforma: alteração da configuração individual das moléculas, como ocorre nos processos de reforma catalítica e de isomerização;
- d) Combinação: realiza a junção de moléculas pequenas a fim de que essas possam ser utilizadas na gasolina, como no processo de alquilação e polimerização;
- e) Tratamento: uso de catalisadores e hidrogênio a fim de remover contaminantes quimicamente.

Figura 1 - Esquema geral de uma refinaria de petróleo.



Fonte: Adaptado de Fahim, Alсахhaf e Elkilani (2010).

2.3 GERAÇÃO DE EFLUENTES NAS REFINARIAS DE PETRÓLEO

Os efluentes industriais são gerados a partir do uso da água durante o refino de petróleo e podem ser classificados em dois tipos: processo e utilidade. Os efluentes de processo são aqueles que tiveram contato direto com as correntes líquidas do refino, enquanto os de utilidade normalmente vêm de torres de resfriamento, limpeza de equipamentos, *containeres* e espaços fabris. Geralmente, esses efluentes são separados a fim de evitar a contaminação de grandes volumes de água e, conseqüentemente, facilitar seu tratamento (BENYAHIA *et al.*, 2006).

Ademais, os compostos encontrados nos efluentes de processo podem depender das características do óleo bruto, da configuração da refinaria e da etapa de processamento. Por exemplo, o sulfeto de hidrogênio e a amônia podem estar presentes no condensado do vapor de água dos processos de destilação e de craqueamento. Já no processo de coqueamento, os efluentes gerados podem apresentar uma grande concentração de fenóis e cianetos. Deste modo, com o objetivo de elucidar essas informações, no Quadro 1 são relacionados os diferentes processos de refino com seus possíveis poluentes gerados (SAIEN; NEJATI, 2007).

Quadro 1 - Processos de refino e possíveis poluentes presentes em suas águas residuais.

Processo	Tipos de poluentes
Destilação	Água ácida (sulfeto de hidrogênio, amônia, sólidos suspensos, cloretos, mercaptanos e fenol).
Craqueamento catalítico fluido	Água ácida (sulfeto de hidrogênio, amônia, sólidos suspensos, óleo, fenóis e cianetos).
Reforma catalítica	Água ácida (sulfeto de hidrogênio, amônia, sólidos suspensos, mercaptanos e óleo).
Alquilação	Corrente exaurida de hidróxido de potássio (ácido fluorídrico)
Dessalgação	Efluente de dessalga (sais, metais, sólidos, sulfetos de hidrogênio, amônia e fenol).
Craqueamento térmico	Água ácida (sulfeto de hidrogênio, amônia, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos, e fenol).
Craqueamento hidrocatalítico	Água ácida (sulfeto de hidrogênio, amônia e sólidos suspensos).

Quadro 1- Continuação

Coqueamento	Água ácida (sulfeto de hidrogênio, amônia e sólidos suspensos).
Isomerização	Água ácida (sulfeto de hidrogênio e amônia) e água cáustica (cloreto de cálcio).
Hidrotratamento catalítico	Água ácida (sulfeto de hidrogênio, amônia, sólidos suspensos e fenol).
Dessulfurização	Água ácida (sulfeto de hidrogênio e amônia).
Manufatura de óleo lubrificante	Efluente de injeção direta de vapor (óleo de solvente) e efluente de recuperação de solventes (óleo e propano).

Fonte: Adaptado de Leavitt *et al.* (2004)

Tendo em vista os tipos de poluentes que podem estar presentes nas correntes de águas residuais deve-se, portanto, ater aos seus potenciais prejuízos ambientais:

- a) Óleos e graxas podem diminuir a entrada da luz e reduzir a quantidade de oxigênio dissolvido na água (ALADE *et al.*, 2011);
- b) Hidrocarbonetos aromáticos, tais como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, os quais podem estar presentes no óleo bruto, são considerados tóxicos para os organismos vivos (LEAVITT *et al.*, 2004);
- c) Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), também encontrados no óleo bruto, são dificilmente biodegradados e causam efeitos carcinogênicos (WHO, 1998);
- d) Amônia em altas concentrações pode causar a eutrofização de sistemas aquáticos (EPA, 2013);
- e) Sulfeto de hidrogênio é um gás corrosivo que é formado em ambientes aquáticos na presença de sulfatos e matéria orgânica e possui toxicidade mesmo em concentrações baixas (ALTAŞ; BÜYÜKGÜNGÖR, 2008).

Dentre os poluentes citados, vale ressaltar a presença de compostos fenólicos nos efluentes de refinarias. Suas características, toxicidade, cinética de degradação, entre outros, serão melhor esclarecidos nos itens 2.5 e 2.6.4.

2.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS EM REFINARIAS

As refinarias de petróleo, de modo geral, recorrem aos tratamentos primários e secundários para tratar a água residual formada durante as etapas de refino (FAHIM; ALSAHHAF; ELKILANI, 2010).

Dessa forma, Damato (1997) faz uma breve revisão sobre os processos de tratamento mais utilizados em refinarias de petróleo, os quais estão descritos a seguir:

- a) Separação por gravidade: consiste na redução de óleos, graxas e materiais sedimentáveis por meio de um separador do tipo API (American Petroleum Institute). Os sólidos oleosos são separados por flotação, enquanto a fração oleosa é removida por um raspador, a qual retorna à unidade de destilação. A maior parte dos hidrocarbonetos aromáticos polinucleares é removida pelo sistema API e pelos flotadores com ar induzido;
- b) Flotação: consiste na saturação do efluente líquido com ar comprimido a altas pressões. O efluente pressurizado é mantido em um tanque por um curto período e, então, é liberado à pressão atmosférica no tanque de flotação. A rápida redução da pressão resulta na formação de bolhas de ar, as quais estão aderidas às partículas em suspensão que, por sua vez, são flotadas e recolhidas por raspadores na superfície;
- c) Controle do pH: processo em que ocorre o ajuste do pH para a sua neutralidade por meio da adição de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio;
- d) Coagulação e sedimentação: consiste no emprego de agentes coagulantes, tais como o sulfato de alumínio, cloreto férrico e policloreto de alumínio, a fim de atrair partículas de poluentes em suspensão tornando-as mais pesadas que a água e, consequentemente, separando-as por sedimentação;
- e) Tratamento biológico: consiste no emprego de lodos ativados em reatores biológicos com a finalidade de biodegradar poluentes solúveis em água. Em algumas refinarias, o tratamento biológico tem-se limitado a efluentes específicos, geralmente contendo compostos fenólicos. Esses, por sua vez, são conhecidos como os principais contaminantes, junto com outros derivados de hidrocarbonetos.

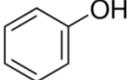
Após passar pelos processos de tratamento convencionais, o efluente pode, ainda assim, conter cargas de DQO (orgânicas e inorgânicas), compostos voláteis e semi voláteis, fazendo com que este necessite passar por etapas de polimento (ESTRADA-ARRIAGA; ZEPEDA-AVILES; GARCÍA-SÁNCHEZ, 2016).

Para tal, vários métodos têm sido estudados e empregados para tratar águas residuais de refinaria de petróleo, sejam elas brutas ou sintéticas, tais quais: adsorção, eletrocoagulação, processos biológicos, separação por membranas, degradação fotocatalítica, processos Fenton, entre outros. Como o foco deste trabalho concentra-se em torno do processo Fenton e da redução de Fenol, a descrição e aplicação dos demais métodos citados podem ser encontradas no trabalho de Mohammadi *et al.* (2014).

2.5 O FENOL

O fenol, também chamado de ácido fênico ou ácido carbólico, foi o primeiro composto isolado do alcatrão de hulha pelo químico alemão Friedlieb Ferdinand Runge. Atualmente, o fenol possui diversas aplicações, tais quais na produção de madeira compensada, na construção, na indústria automotiva e de eletrodomésticos, na produção de nylon, resinas epoxi, desinfetantes, agentes de redução de cal, aditivos em medicamentos, entre outros. A Tabela 1 apresenta algumas de suas propriedades físico-químicas (KIRK-OTHMER, 1999; METCALF; EDDY, 2003; ULLMANN, 2002).

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do fenol.

Fórmula	C_6H_5OH
Estrutura molecular	
Massa molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	94,11
Temperatura de fusão ($^{\circ}C$)	40,9
Temperatura de ebulição ($^{\circ}C$)	181,75
Limite de inflamabilidade no ar (% vol)	1,7 (baixo) 8,6 (alto)
Ponto de fulgor ($^{\circ}C$)	79
Temperatura de autoignição ($^{\circ}C$)	715

Fonte: Adaptado de Busca *et al.* (2008).

Como poluente, o fenol é considerado uma das formas predominantes em efluentes de refinarias de petróleo. Sua concentração pode variar entre 0,1 e 500 mg·L⁻¹, dependendo da qualidade do petróleo e da cadeia de processos necessários para o seu refino (AL ZAROONI; ELSHORBAGY, 2006; MOHAMMADI *et al.*, 2014).

Efluentes contendo fenol não devem ser descartados em corpos hídricos sem tratamento prévio, pois a literatura relata que ele e seus intermediários, como por exemplo a p-benzoquinona, possuem efeitos tóxicos para microrganismos e para a vida aquática, mesmo em baixas concentrações, sem contar com os efeitos adversos causados quando em contato com seres humanos (DIVATE; HINGE, 2014; MISHRA; BHATTACHARYA, 2007).

O problema mais grave está no uso da água contaminada com fenol para fins potáveis, uma vez que esse pode reagir com o cloro formando o clorofenol, o qual produz cheiro e sabor desagradável na água potável, em concentrações de 50 a 100 ppb (BRAILE; CAVALCANTI, 1993).

Por essas razões, os limites máximos de Fenóis são bastante restritivos. A Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde restringe a concentração de fenóis totais em água potável a 0,001 ppb, enquanto a Resolução 397/08 do CONAMA define que efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, em corpos de água desde que obedeçam as condições de 0,5 mg·L⁻¹ de fenóis totais (substâncias que reagem com a 4-aminoantipirina).

A fim de restringir mais esses limites, a legislação ambiental em vigor no estado de Santa Catarina impõe que despejos industriais em corpos de água de classe 1 e 2 não podem ocorrer se excederem a concentração de 0,2 mg·L⁻¹, de acordo com o Decreto n. 14.250 de 1981 da FATMA.

Por fim, de um ponto de vista científico, realizar o estudo da redução ou da degradação do fenol possui um caráter atrativo, pois o composto tem sido frequentemente utilizado como “poluente modelo” no campo da ciência ambiental e, por conta disso, existem diversos estudos na literatura, em especial no tratamento de efluentes aquosos (BUSCA *et al.*, 2008).

2.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Nos últimos trinta anos, os processos de oxidação química surgiram como uma forma de complementar os métodos de tratamento de efluentes convencionais, pois têm sido considerados eficazes na

degradação quase total de contaminantes orgânicos solúveis em águas e solos, sob condições razoáveis de temperatura e pressão (ANDREOZZI, 1999; GLAZE; KANG; CHAPIN, 1987).

Os POA utilizam-se de reações químicas, feixes de elétrons, luz ultravioleta ou de ultrassom para a geração de radicais livres, como os radicais hidroxil (HO^\bullet) que, por sua vez, são as espécies responsáveis pela degradação de poluentes, dado ao seu elevado potencial de redução padrão em meio ácido, conforme indica a Tabela 2 (BRAUN *et al.*, 1993; GLAZE; KANG; CHAPIN, 1987; PEYTON *et al.*, 1982).

Tabela 2 - Potencial de redução padrão de oxidantes em meio ácido.

Oxidante	Potencial de redução Eletroquímica (V)
Flúor (F_2)	3,03
Radical hidroxil (HO^\bullet)	2,80
Oxigênio atômico ($\text{O}_{(g)}$)	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Permanganato de potássio (KMnO_4)	1,67
Ácido hipobromoso (HBrO)	1,59
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,50
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl_2)	1,36
Oxigênio molecular (O_2)	1,23
Bromo (Br_2)	1,09

Fonte: Adaptado de (BIGDA, 1995).

A oxidação pode ocorrer de duas formas, dependendo da natureza da espécie a ser oxidada: pela abstração do átomo de hidrogênio, no caso de grupos alcanos e álcoois, ou unindo-se a duplas ligações, no caso de compostos aromáticos, como o fenol. Geralmente, a cinética dessas reações pode ser classificada como de primeira ordem em relação à concentração dos radicais hidroxil e dos compostos alvo (GLAZE; KANG; CHAPIN, 1987; OLIVEROS *et al.*, 1997).

O objetivo principal do processo de oxidação é o de mineralizar os contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Porém, compostos orgânicos simples como os ácidos acético, maleico e oxálico, acetona ou derivados de cloro como o

clorofórmio possuem ligações químicas mais resistentes à oxidação (BIGDA, 1995).

Dentre os vários métodos de oxidação avançada existentes, o processo Fenton é a tecnologia mais implementada, devido a sua simplicidade de configuração e de operação, bem como a disponibilidade e custo relativamente baixo de seus reagentes (BAUTISTA *et al.*, 2008; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

2.6.1 Vantagens e desvantagens dos POA

Os POA possuem algumas vantagens e desvantagens quando comparados a outros processos de tratamento de efluentes. Gabardo Filho (2005) e Domènech *et al.* (2001) relacionam algumas vantagens desse processo, a seguir:

- a) Promovem a transformação química e não somente a troca de fase do contaminante, como ocorre nos processos de adsorção;
- b) Podem oxidar uma grande gama de compostos orgânicos;
- c) Geralmente mineralizam completamente os poluentes, diferentemente dos métodos convencionais, os quais não possuem a mesma eficiência;
- d) Eliminam compostos que normalmente são resistentes aos processos biológicos ou degradam compostos recalcitrantes a fim de torná-los biodegradáveis;
- e) Aplicáveis em efluentes que possuem alto grau de toxicidade, os quais podem causar dificuldades na operação de sistemas biológicos;
- f) Tratam contaminantes em diversas faixas de concentração;
- g) Baixa taxa de formação de subprodutos.

Como todo método, os POA não podem ser utilizados para o tratamento de qualquer tipo de resíduo. Suas desvantagens se destacam nas condições que limitam a sua aplicabilidade, das quais se podem citar (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001; FUJISHIMA; ZHANG, 2006; MORAIS, 2005):

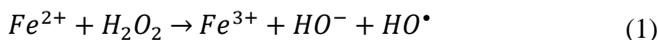
- a) Nem todos os processos estão disponíveis em escalas apropriadas;
- b) Pode ocorrer a formação de subprodutos de reação tóxicos;

- c) Possuem restrição de aplicação em condições de concentração muito elevada de poluentes;

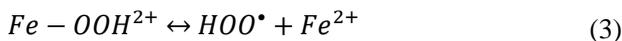
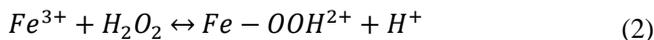
2.6.2 Processo de Fenton homogêneo ($H_2O_2/Fe^{2+}/Fe^{3+}$)

O processo Fenton é um processo de oxidação catalítica homogênea, a qual combina um agente oxidante (peróxido de hidrogênio) e um catalisador (um óxido ou sal metálico, comumente de ferro) com o objetivo de produzir radicais hidroxil e, assim, promover a degradação de compostos orgânicos dissolvidos em meio aquoso. A reação de Fenton foi descoberta por Henry John Horstman Fenton, em 1894, quando este verificou que íons ferrosos causavam a oxidação dos ácidos málico e tartárico na presença de peróxido de hidrogênio. Anos mais tarde, o mecanismo de Haber e Weiss (1934) foi postulado, revelando que o efetivo agente oxidante na reação de Fenton é o radical hidroxil. A reação de Fenton geralmente ocorre em meio ácido, com pH entre 2 e 4, e envolve as seguintes etapas (MASOMBOON; RATANATAMSKUL; LU, 2010; PÉREZ *et al.*, 2002; RODRIGUEZ *et al.*, 2003):

- a) Os radicais hidroxil (HO^\bullet) são gerados a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada por íons ferrosos (Fe^{2+}) (Equação 1):

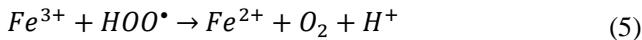


- b) Os íons férricos (Fe^{3+}) reagem com o H_2O_2 em uma reação denominada Fenton-like (Equações 2 e 3), a qual regenera os íons Fe^{2+} suportando, assim, o processo:



- c) Os radicais hidroperoxil (HOO^\bullet), os quais possuem menor reatividade que os radicais HO^\bullet , reagem com íons de ferro (Equações 4 e 5):

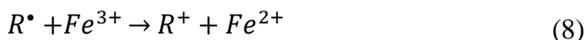




- d) O H_2O_2 reage com os radicais HO^{\bullet} , atuando tanto como um iniciador quanto como um destruidor (Equação 6):

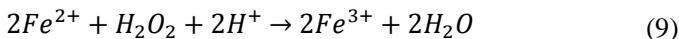


- e) A oxidação de um composto orgânico genérico (R), representada pelas Equações 7 e 8, nas quais os radicais HO^{\bullet} atuam na abstração do átomo de hidrogênio e os íons Fe^{3+} na transferência de elétrons:



Dada as diferentes velocidades em que essas reações ocorrem, tem-se que algumas delas regulam a velocidade das outras. Por exemplo, a constante da taxa da Reação 1 está em torno de $63 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, enquanto a da Reação 2 encontra-se entre $0,002$ e $0,01 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Isso indica que os íons ferrosos são consumidos mais rapidamente do que são produzidos. O radical hidroxil, por sua vez, muito reativo, não possui seletividade de reação e, por isso, pode reagir com o H_2O_2 , com o Fe^{2+} ou também com a matéria orgânica dissolvida (Equação 7) (KANG; LEE; YOON, 2002; SAN SEBASTIÁN MARTÍNEZ *et al.*, 2003).

O conjunto de todas essas reações constitui o esquema cinético do processo Fenton. Contudo, Walling (1974) propôs uma simplificação dessas reações (Equação 9):



A reação proposta sugere que a presença de íons H^+ é imprescindível para a decomposição de H_2O_2 e produção máxima de HO^{\bullet} , fato que explica porque o processo Fenton requer meio ácido para sua execução ótima.

Portanto, quanto a sua otimização, o aspecto chave do processo Fenton é creditado nas relações de concentração de Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 e características da reação, tais como: pH, temperatura e quantidade de

constituintes orgânicos e inorgânicos. Esses parâmetros determinam a eficiência global da reação e sua relação mútua em termos de produção e consumo de radicais HO[•].

Contudo, como já citado nos processos de oxidação, o processo Fenton pode não levar à completa mineralização dos poluentes, pois a matéria orgânica pode ser inicialmente convertida em alguns intermediários resistentes às reações de oxidação. Isso ocorre devido à complexação desses intermediários com os íons de Fe³⁺ e às diversas combinações que podem ocorrer (competição por radicais HO[•]) (CRUZ, 2000).

2.6.3 Processo de Fenton heterogêneo (H₂O₂/≡Fe²⁺/≡Fe³⁺)

Os sistemas Fenton homogêneos são capazes de degradar diversas substâncias orgânicas em meios líquidos e tem grande aplicação industrial no tratamento de compostos contendo cianetos, fenóis e solventes orgânicos. No entanto, esses processos possuem algumas desvantagens bem conhecidas como, por exemplo, um intervalo de pH bem limitado, a produção de lodos residuais contendo ferro, os quais são de difícil eliminação, e a desativação do catalisador por alguns agentes complexantes de ferro, tais como os íons de fosfato.

O desenvolvimento de catalisadores do tipo Fenton heterogêneo tem estado em evidência nas pesquisas científicas, pois esses não causam problemas de descarte e possuem uma atividade similar no tratamento de efluentes (KUZNETSOVA *et al.*, 2004).

Existem na literatura diversas propostas para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, preparados pela incorporação de íons ou óxidos de ferro em suportes, tais como: carvões ativados, argilas, aluminas, sílica, sílica-alumina e resinas de troca iônica. Até mesmo, sistemas mais complexos foram preparados ao modificar fibras de poliacrilonitrila nas quais foram introduzidos grupos quelantes constituídos por metais de transição como o Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺ e Cu²⁺, os quais também atuam como catalisadores no processo Fenton (FRANCO, 2008).

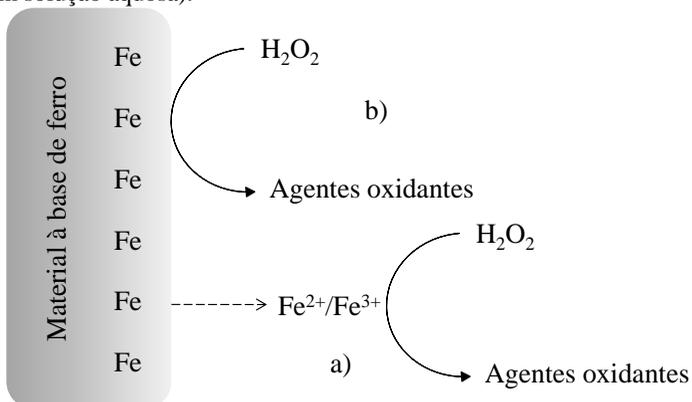
Muitos desses catalisadores possuem propriedades adsorptivas além daquelas de oxidação catalítica. Logo, contaminantes presentes na fase líquida podem ser transferidos para a superfície desses materiais (DANTAS, 2005).

A desativação dos catalisadores Fenton heterogêneo ocorre, na maioria das vezes, devido ao processo de lixiviação do ferro, que é intensa em meios ácidos ou também pela obstrução dos poros do

catalisador devido à concentração de sólidos no efluente ou pela adsorção desses compostos sobre sua superfície. Apesar deste último ser um problema frequente, processos como a lavagem ou até mesmo a ativação térmica do catalisador são capazes de resolvê-lo (MACHADO, 2007).

Por conta da lixiviação desses compostos, desde a descoberta do processo de Fenton heterogêneo em 1991, Tyre, Watts e Miller (1991) propuseram dois possíveis mecanismos interfaciais: a reação de Fenton homogênea induzida pela lixiviação de ferro superficial e a catálise Fenton heterogênea, como ilustra a Figura 2. No entanto, ainda é difícil de distinguir os dois mecanismos, podendo ambos ocorrerem simultaneamente.

Figura 2 - Diagrama esquemático dos mecanismos interfaciais de sistemas Fenton heterogêneos catalisados por materiais à base de ferro: a) mecanismo Fenton homogêneo induzido pela lixiviação de Ferro superficial; b) mecanismo de catálise heterogênea (Simplificação da superfície de materiais à base de Ferro em solução aquosa).



Fonte: Adaptado de He *et al.* (2016).

Felizmente, um grande número de materiais à base de ferro é estável e sofre uma limitada parcela de lixiviação durante as reações. Dessa forma, os compostos orgânicos são oxidados principalmente pelos agentes oxidantes gerados pela catálise heterogênea (LIN; GUROL, 1998).

As reações de Fenton heterogêneas são usualmente controladas por processos cinéticos devido à rapidez em que ocorrem os fenômenos de difusão mássica. Portanto, seus fatores fundamentais incluem: a adsorção dos reagentes na superfície do suporte, a reação química

superficial e a desorção dos produtos formados. Assim, para obter as expressões cinéticas é necessário descobrir qual dessas etapas é a limitante (LIN; GUROL, 1998; XU; WANG, 2012).

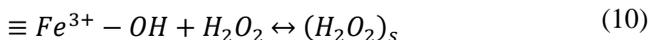
Apesar de tudo, o mecanismo de reação do processo Fenton heterogêneo ainda permanece não resolvido devido à complexidade das interações que ocorrem entre os catalisadores sólidos, H_2O_2 , compostos orgânicos originais, agentes oxidantes, subprodutos de degradação e outros substratos (HE *et al.*, 2016).

Mesmo assim, um mecanismo para a decomposição do H_2O_2 em goetita, o qual é baseado na química de complexação de superfície, foi proposto por Lin e Gurol (1998) e tem sido amplamente aceito.

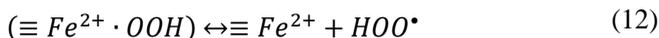
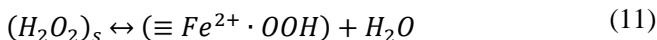
2.6.3.1 Mecanismo e cinética de degradação catalítica do H_2O_2

O processo de degradação catalítica do H_2O_2 proposto por Lin e Gurol (1998), sem a presença de compostos orgânicos, pode ser resumidamente explicado de acordo com as seguintes etapas.

O H_2O_2 se complexa com o Fe presente na superfície do catalisador formando, assim, um complexo de superfície precursor $(H_2O_2)_s$ (Equação 10), onde o símbolo \equiv se refere às espécies superficiais do Fe e $(H_2O_2)_s$ à espécie superficial do peróxido de hidrogênio, que pode possuir uma coordenação de superfície interna ou externa:



Em seguida, ocorre a transferência de elétron do metal ligante para o complexo, produzindo, assim, um estado transitório para o sítio ativo ($\equiv Fe^{2+} \cdot OOH$) (Equação 11), o qual é desativado por meio da dissociação do radical $HOO\cdot$ (Equação 12).

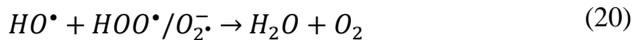
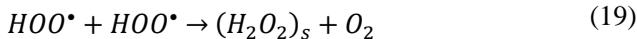
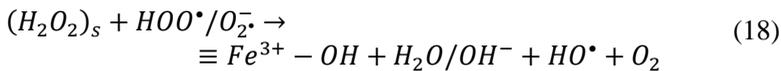
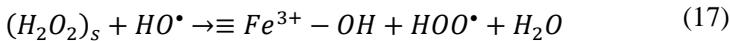
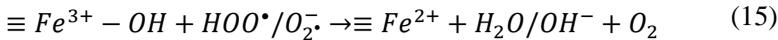


Então, o ferro superficial produzido ($\equiv Fe^{2+}$) catalisa a geração dos radicais, de acordo com as Equações 13 e 14.





Os radicais livres podem ser consumidos pelos sítios ativos (Equações 15 e 16) ou pelo H_2O_2 adsorvido (Equações 17 e 18), ou também ser terminado reagindo com outro radical (Equações 19 e 20).



Ademais, o H_2O_2 pode sofrer decomposição improdutivo formando O_2 e H_2O ao reagir com sítios nos quais moléculas de O_2 podem estar adsorvidas fazendo com que ocorra a redução da eficiência da utilização do H_2O_2 nas reações de oxidação (KWAN; VOELKER, 2002; OLIVEIRA *et al.*, 2008; ORTIZ DE LA PLATA; ALFANO; CASSANO, 2010).

Baseado nas Equações 10 a 20 a taxa de decomposição do H_2O_2 (r_H) pode ser representada pela Equação 21:

$$-r_H = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{k[S_T][H_2O_2]}{1 + K_H[H_2O_2]} \quad (21)$$

Onde,

r_H	Taxa de decomposição do H_2O_2 , $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$;
$[H_2O_2]$	Concentração de H_2O_2 , $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
S_t	Concentração total de sítios, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
t	Tempo do processo, min;
k	Constante de velocidade, $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$;

K_H Constante de equilíbrio, $L \cdot mol^{-1}$.

O modelo obtido, o qual se assemelha com o clássico de Langmuir-Hinshelwood, descreve a taxa de decomposição do H_2O_2 em relação à concentração de ferro superficial. Entretanto, muitos autores tratam essa decomposição apenas como uma reação de pseudo-primeira ordem (LIN; GUROL, 1998; MACHADO, 2007).

A aplicabilidade dessa expressão pode ser testada utilizando o método diferencial, ao relacionar o inverso da velocidade inicial de reação (r_{Hi}) com o inverso da concentração de H_2O_2 (Equação 22):

$$\frac{[S_T]}{r_{Hi}} = \frac{K_H}{k} + \frac{1}{k} \frac{1}{[H_2O_2]_0} \quad (22)$$

Onde,

r_{Hi} Taxa de decomposição inicial do H_2O_2 ,
 $mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$;

$[H_2O_2]_0$ Concentração inicial de H_2O_2 , $mol \cdot L^{-1}$;

Por outro ponto de vista, uma vez que compostos orgânicos estão presentes no sistema, a decomposição do H_2O_2 pode ser afetada de diferentes formas. Por exemplo, o consumo dos agentes oxidantes pelos poluentes pode promover a decomposição do H_2O_2 na superfície do catalisador e, assim, competir com as reações de terminação entre os próprios radicais (COSTA *et al.*, 2003; NAVALON; ALVARO; GARCIA, 2010; ZHANG *et al.*, 2012). Além disso, alguns compostos orgânicos também podem competir com o H_2O_2 pelo sítio ativo na superfície do catalisador inibindo, dessa forma, sua decomposição (LÜCKING *et al.*, 1998; OLIVEIRA *et al.*, 2007).

Os mecanismos de oxidação catalítica entre os agentes oxidantes e poluentes podem variar. Alguns pesquisadores levantam a hipótese de que os radicais gerados na superfície atacam principalmente os compostos orgânicos adsorvidos (i.e., modelo de Langmuir-Hinshelwood). Porém, Xue *et al.* (2009) mostraram que o excesso de Pentaclorofenol (PCP) pode competir com o H_2O_2 pelos sítios ativos do catalisador, levando a um decréscimo da geração de radicais e, conseqüentemente, da taxa de oxidação (HU *et al.*, 2011; LIANG *et al.*, 2010; YANG *et al.*, 2009).

Em contrapartida, outras fontes propõem que a geração dos radicais oxide os compostos orgânicos em solução, e não aqueles que

estão adsorvidos no suporte. Comportamento que segue o modelo de Eley-Rideal (FURMAN *et al.*, 2009; LIANG *et al.*, 2012).

Para reforçar essa hipótese, He *et al.* (2014) observaram remanescentes de Catecol ou Clorocatecol adsorvidos na superfície do catalisador durante processos de oxidação realizados por análises de ATR-FTIR em tempo real. Esse fato levou a compreender que os radicais predominantemente atacaram os compostos que estavam próximos à região de interface, além de que os intermediários de reação possam ter afetado a reatividade do catalisador ao bloquear os sítios em que estavam adsorvidos.

2.6.4 Mecanismo e cinética de oxidação do fenol

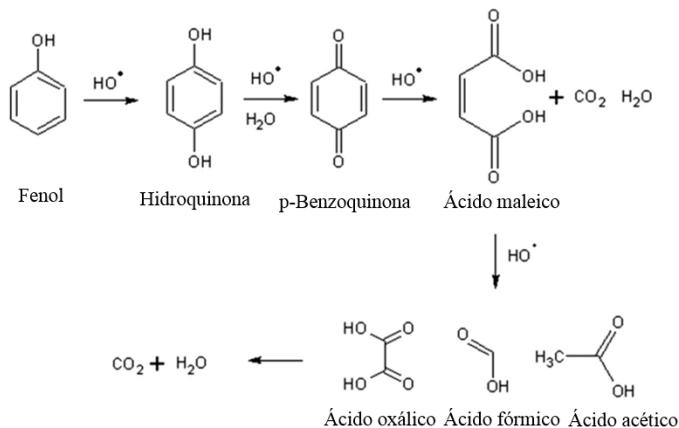
Ao longo da degradação catalítica do fenol, vale a pena ressaltar a presença de alguns intermediários por conta de sua toxicidade.

Yan, Jiang e Zhang (2014), em seu trabalho de pesquisa, descreveram um possível mecanismo de degradação do fenol em um reator de leito fixo contendo zeólitas impregnadas com ferro, conforme ilustra a Figura 3.

Esse mecanismo visa à decomposição do fenol pelos radicais HO[•], os quais o convertem em hidroquinona e, posteriormente, em p-benzoquinona pela abstração dos átomos de hidrogênio que, por sua vez, são convertidos em água. Em seguida, os radicais se ligam a duplas ligações dos anéis aromáticos resultando em sua clivagem e, assim, formando ácidos carboxílicos, como o ácido maleico. Os ácidos mais simples como o oxálico, acético e fórmico podem, eventualmente, ser mineralizados em gás carbônico e água, finalizando, dessa forma, o processo de oxidação.

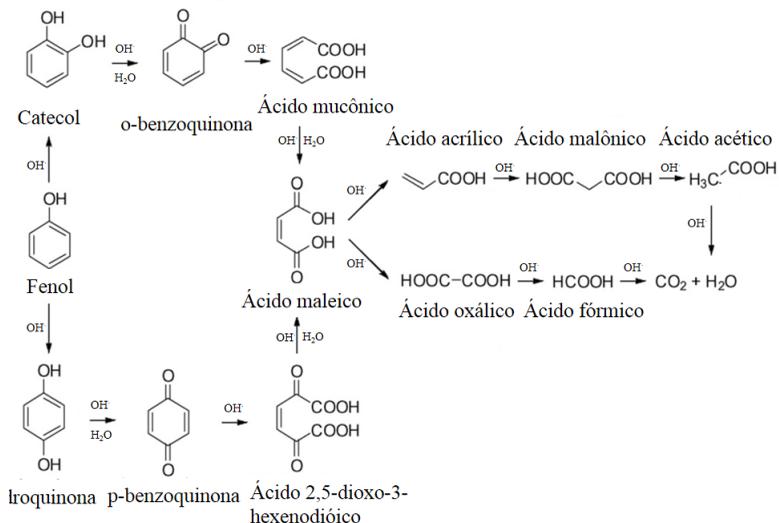
Entretanto, Liotta *et al.* (2009) apresentam um esquema, no qual aparecem intermediários com funções radicais dirigentes distintas (catecol e o-benzoquinona), os quais tornam mais complexo o processo de degradação (Figura 4).

Figura 3 - Mecanismo de oxidação do fenol por zeólita impregnada com ferro em um reator de leito fixo.



Adaptado de: Yan, Jiang e Zhang (2014).

Figura 4 - Mecanismo para a oxidação do fenol.



Adaptado de: Liotta *et al.* (2009).

Pela dificuldade de descrever as inúmeras reações que ocorrem dentro de um processo de oxidação, é comum recorrer a modelos como o de segunda ordem para ajustar os dados obtidos nos processos,

conforme indica a Equação 23 (HERNEY-RAMIREZ *et al.*, 2011; LIANG *et al.*, 2010).

$$\frac{d[Ph]}{dt} = -k[HO^*][Ph] \quad (23)$$

Ao assumir que a concentração do radical hidroxil permanece constante durante a reação, a cinética de degradação pode ser descrita de acordo com o modelo de pseudo-primeira ordem (Equação 24).

$$\frac{d[Ph]}{dt} = k_{ap}[Ph] \quad (24)$$

Ao considerar que, no tempo inicial ($t = 0$), nenhuma molécula do composto tenha sido oxidada, aplica-se então a condição de contorno ($[Ph]_t = [Ph]_0$) para integrar a Equação 24, obtendo-se a Equação 25:

$$\frac{[Ph]_t}{[Ph]_0} = e^{-k_{ap}t} \quad (25)$$

A Equação 25 pode ser reescrita de forma linearizada ao aplicar o logaritmo, para assim poder determinar a constante de pseudo-primeira ordem aparente.

$$\ln\left(\frac{[Ph]_t}{[Ph]_0}\right) = -k_{ap}t \quad (26)$$

Onde,

$[Ph]_t$	Concentração de fenol no instante t, mol·L ⁻¹ ;
$[Ph]_0$	Concentração inicial de fenol, mol·L ⁻¹ ;
$[HO^*]$	Concentração do radical hidroxil, mol·L ⁻¹ ;
k	Constante cinética de segunda ordem, L·mol ⁻¹ ·min ⁻¹
t	Tempo do processo, min;
k_{ap}	Constante cinética de pseudo-primeira ordem aparente, min ⁻¹ .

Contudo, para processos de oxidação baseados em catalisadores de ferro e H₂O₂, um período de indução tem sido frequentemente observado, no qual há uma degradação lenta do poluente seguida por um rápido decréscimo, separados por um ponto de inflexão. Esse fato pode

ser normalmente atribuído ao tempo necessário para a ativação das espécies de ferro que se encontram na superfície do catalisador fazendo com que o perfil de concentração versus tempo mostre um comportamento com a forma de um "S" (HERNEY-RAMIREZ *et al.*, 2011).

Devido às limitações do modelo de pseudo-primeira ordem, para descrever tais comportamentos, Herney-Ramirez *et al.* (2011) propõem o emprego da função de Fermi: uma equação semi-empírica que leva em consideração a concentração do poluente, nesse caso a de um corante têxtil, nos diferentes regimes cinéticos observados.

A função de Fermi é uma imagem espelhada da função logística e tem sido comumente usada para descrever a taxa de mortalidade microbiana em sistemas fechados, por meio do emprego de alta temperatura, radiação ou Ozônio (CORRADINI; PELEG, 2006; PELEG, 1996).

A função modificada para atender às necessidades dos autores supracitados é, então, descrita pela Equação 27:

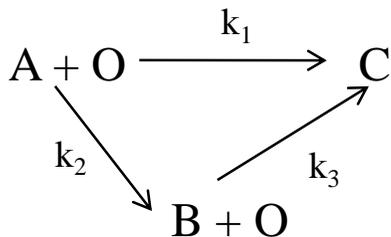
$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{[k(t-t^*)]}} \quad (27)$$

Onde,

C	Concentração do poluente, mol·L ⁻¹ ;
C_0	Concentração inicial do poluente, mol·L ⁻¹ ;
k	Constante cinética equivalente à de primeira ordem, L·mol ⁻¹ ·min ⁻¹
t	Tempo do processo, min;
t^*	Instante de transição (ponto que determina o ponto de inflexão da curva de concentração), min.

Outra forma de expressar a cinética de degradação seria por meio do Modelo Cinético Generalizado, o qual foi proposto por Li, Chen e Gloyna (1991). Esse modelo considera a presença de três grupos de substâncias orgânicas em um dado efluente líquido: o Grupo A, que inclui todas as substâncias inicialmente presentes e alguns intermediários instáveis; o Grupo B, que inclui os intermediários refratários; e o Grupo C, que inclui todos os produtos finais da oxidação. Assim, os compostos do Grupo A são convertidos em compostos do Grupo C por meio de três vias de reação simplificadas, como ilustra a Figura 5.

Figura 5 - Rotas de reação propostas pelo Modelo Cinético Generalizado.



Fonte: Adaptado de Li, Chen e Gloyna (1991).

Expressando a concentração dos Grupos A e B na forma de COT ou DQO e assumindo as taxas de reação como de primeira ordem para os reagentes e de enésima ordem para o oxidante em um sistema de batelada isotérmico e ideal, obtêm-se as Equações 28 e 29:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][O]^{n_1} + k_2[A][O]^{n_2} \quad (28)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_3[B][O]^{n_3} - k_2[B][O]^{n_2} \quad (29)$$

Considerando que, em muitos casos, n_1 , n_2 e n_3 são próximos de zero, ou que a concentração do oxidante permanece constante ao longo da reação, as equações podem ser reescritas da seguinte forma:

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A] \quad (30)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_3[B] - k_2[B] \quad (31)$$

Ao considerar que, no tempo inicial ($t = 0$), nenhum poluente tenha sido oxidado, aplicam-se então as condições de contorno ($[A]_t = [A]_0; [B]_t = [B]_0$) para integrar a Equações 30 e 31, obtendo-se as Equações 32 e 33:

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (32)$$

$$[B] = [B]_0 e^{-k_3 t} + \frac{k_2 [A]_0}{k_1 + k_2 - k_3} [e^{-k_3 t} - e^{-(k_1 + k_2)t}] \quad (33)$$

Combinando as Equações 32 e 33 e considerando que $[B]_0 = 0$, obtém-se a Equação 34:

$$\frac{[A + B]}{[A + B]_0} = \frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-k_3 t} + \frac{(k_1 - k_3)}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (34)$$

Por fim, ao considerar que a mineralização dos compostos é incompleta, assume-se que $k_3 \ll k_1 \wedge k_2$, obtendo-se, dessa forma, uma simplificação da Equação 34:

$$\frac{[A + B]}{[A + B]_0} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} + \frac{k_1}{k_1 + k_2} e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (35)$$

Onde,

$[A + B]$ Concentração de COT no instante t, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

$[A + B]_0$ Concentração inicial de COT, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

k_1, k_2, k_3 Constantes cinéticas de primeira ordem,
 $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

t Tempo do processo, min;

2.7 PROBLEMÁTICA DO LODO INDUSTRIAL E SUAS APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

O lodo industrial é gerado a partir do tratamento dos efluentes líquidos antes que esses sejam lançados em corpos de água. Como esse trabalho visa à obtenção de um catalisador a partir de um lodo da indústria têxtil, faz-se necessário contextualizar brevemente a geração dos efluentes têxteis, o seu tratamento, a problemática do lodo e as tecnologias desenvolvidas a fim solucioná-la.

A indústria têxtil utiliza a água como meio de transporte para todos os produtos que entram em um determinado processo, bem como para retirar resíduos indesejáveis do material recém-processado. Logo, o efluente resultante contém uma mistura complexa de compostos químicos orgânicos e inorgânicos (ALI; HAMEED; AHMED, 2009; CHRISTIE, 2007; LANG, 2009; TWARDOKUS, 2004).

A água residual gerada por esses processos então é tratada em estações de tratamento, nas quais empregam, geralmente, três etapas

principais: tratamento primário, secundário e terciário, como apresentado no Quadro 2.

Quadro 2 - Processos de tratamento de efluentes têxteis.

Etapa do tratamento	Processo	Operação unitária
Primário	Físico	Equalização Gradeamento Clarificação/Sedimentação Flotação
	Químico	Neutralização Coagulação/Sedimentação
Secundário	Biológico	Lodo ativado Filtro biológico Lagoa de estabilização
	Físico-químico	Adsorção
Terciário	Químico	Coagulação/Precipitação Ozonização Cloração
	Físico	Clarificação (adsorção) Ultrafiltração
Avançado	Físico	Osiose reversa Evaporação

Fonte: Peres e Abrahão (1998).

Os processos mais utilizados pela indústria têxtil são os de nível primário e secundário, portanto, tratamentos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos. Os tratamentos terciários e avançados são poucos utilizados, pois envolvem maior custo operacional.

O tratamento primário baseia-se em processos físico-químicos, nos quais se aplicam produtos químicos com a finalidade de separar os componentes que estão dissolvidos no efluente. Como no caso da coagulação e floculação, onde o cloreto férrico e o sulfato de alumínio são usados como agentes coagulantes e polímeros sintéticos com alta massa molecular, como floculantes. O tratamento secundário, por sua vez, compreende o tratamento biológico, no qual a matéria orgânica biodegradável servirá como substrato para os microrganismos presentes no reator (KURITA, 1999; RAMALHO, 1977; WANG; HUNG; SHAMMAS, 2010).

Portanto, o lodo pode ser definido como um resíduo oriundo desses processos de tratamento, o qual consiste em uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos que foram separados do efluente tratado (FONTS *et al.*, 2012).

Os dois principais tipos de lodos gerados são o primário e o secundário. O lodo primário, ou físico-químico, contém grande teor de matéria inorgânica, podendo-se citar o ferro, alumínio, cálcio, magnésio, sódio, entre outros. Sua presença se deve pela diversidade de insumos químicos que são utilizados no tratamento. Por sua vez, o lodo secundário, ou biológico, é constituído principalmente por matéria orgânica e material celular (AKSU; AKIN, 2010; SMITH *et al.*, 2009).

Esses resíduos, geralmente, são incinerados ou destinados a aterros industriais. Todavia, existem alguns reveses quanto a sua disposição final: a área destinada para despejo e o alto custo envolvido nesse tipo de operação. Quanto à incineração, o processo somente é utilizado para a destruição de resíduos perigosos, como organoclorados, organofosforados, tóxicos, inflamáveis e lixo hospitalar. Por conta dessas adversidades, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas com o intuito de aproveitar esses resíduos (VASQUES, 2008).

Assim, Vasques (2008), em seu trabalho pioneiro no grupo de pesquisa do LABMASSA/UFSC, encontrou uma forma de obter um material carbonoso com propriedades adsorptivas ao tratar térmica e quimicamente um lodo proveniente de uma estação de tratamento de efluentes têxteis. A partir disso, esse material foi empregado em processos de adsorção dos corantes C.I. ReactiveRed2 (RR2) e C.I. ReactiveRed 141 (RR141) em solução aquosa.

Em seguida, Sonai (2012) investigou diferentes técnicas de ativação química a partir do lodo físico-químico e biológico tratados termicamente. Essas diferenças foram analisadas por meio de caracterização e condições de adsorção do corante RR2 em solução aquosa.

Posteriormente, Vasques (2012) realizou uma extensa caracterização do lodo têxtil, do sólido carbonoso e do óleo de pirólise resultantes do tratamento térmico desse lodo. Além disso, a autora verificou a capacidade calorífica de cada material e também o emprego do adsorvente obtido como suporte de biomassa no tratamento biológico de um efluente têxtil sintético.

Leal (2014), por sua vez, verificou a reprodutibilidade das técnicas de ativação química no adsorvente e o seu emprego em processos de adsorção do corante RR141 em solução aquosa. Também foi verificada pelo autor a possibilidade de reuso da água tratada pelo processo de adsorção no tingimento de tecidos de algodão.

Scheibe (2016), em sua pesquisa, empregou diferentes metodologias para a purificação e caracterização dos compostos presentes nas frações do óleo de pirólise, por meio de análises de

cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas. Com base nesses resultados, a autora propôs a utilização desse óleo como agente antibacteriano e antiespumante.

Silva (2016) realizou a impregnação de substâncias nutricionais sob a superfície de um adsorvente carbonoso obtido pelo tratamento térmico de lodo têxtil. O intuito desse procedimento foi o de favorecer a adesão de microrganismos e, conseqüentemente, a formação de biofilme nesse suporte e, assim, promover maior rendimento na biodegradação do corante RR141 em um efluente líquido sintético.

Portanto, a partir dos estudos realizados a fim de promover o reaproveitamento do lodo têxtil, foram abertas novas perspectivas para sua aplicação tecnológica utilizando diferentes métodos de tratamento de efluentes.

2.8 ESTUDOS DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA POR FENTON HETEROGÊNEO

Catrinescu *et al.* (2003) avaliaram a performance de um catalisador de Beidelita pilarizada com alumínio (Al) e dopada com Fe para a oxidação de fenóis em soluções aquosas. Durante o estudo, os autores verificaram os fatores impactantes no desempenho do catalisador, tais como o pH, temperatura, concentração do catalisador e sua estabilidade ao longo do uso. Os resultados experimentais indicaram que o catalisador permite a eliminação total do fenol e uma expressiva redução da demanda química de oxigênio (DQO) sem significativa lixiviação de íons de Fe para a fase líquida. Portanto, considerando as menores concentrações de Fe em solução após oxidação e condições de processo como pH 5, 50 °C e 180 min de reação, foi alcançada uma eficiência de redução de DQO igual a 87,9 %. Observou-se também que, utilizando esse catalisador, foi possível estender a faixa de pH para promover a oxidação do Fenton-*like*.

Dantas (2005) propôs a utilização de um catalisador a base de Fe₂O₃ suportado em carvão mineral para a degradação de efluente têxtil com o objetivo de eliminar a etapa de coagulação após a reação Fenton. Os resultados obtidos pela autora mostraram que o composto possuiu eficiência na formação de radicais hidroxil e na decomposição dos compostos orgânicos presentes na fase líquida.

Zazo *et al.* (2006) prepararam um catalisador a partir de carvão ativado ao impregnar Fe sob sua superfície. O material foi empregado para a oxidação de Fenol a 100 mg·L⁻¹ sob as seguintes condições de processo: 50 °C, pH inicial 3 e concentração de H₂O₂ igual à quantidade

estequiométrica ($14,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). A partir disso, os autores verificaram a redução completa do fenol e uma redução de cerca de 85 % do Carbono Orgânico Total (COT) no efluente tratado. Em experiências contínuas em longo prazo, os autores verificaram que o catalisador sofreu uma perda de atividade significativa num período relativamente curto (entre 20 e 25 h) devido à lixiviação de Fe, o que pode estar relacionado com a quantidade de ácido oxálico produzido, por conta de sua capacidade como agente complexante de Fe. Os autores ainda atribuíram a desativação do catalisador ao bloqueio dos sítios ativos devido à deposição de compostos intermediários sob a superfície do catalisador. Contudo, um processo de lavagem com solução de NaOH 1 N permitiu recuperar a atividade apesar da restauração completa não ter sido alcançada.

Machado (2007) testou dois catalisadores Fenton heterogêneo para a degradação do corante têxtil Vermelho Procion H-E7B: a Pirita (FeS_2) e o Fe_2O_3 em carvão. O autor avaliou tanto a influência da adsorção quanto da degradação catalítica do efluente. Os resultados indicaram que a cinética de adsorção pode ser descrita de acordo com o modelo de difusão homogênea nos poros do sólido e as condições de equilíbrio de acordo com o modelo de Langmuir. Em relação ao processo Fenton heterogêneo, os dois catalisadores analisados apresentaram maior redução de cor em condições ácidas, porém com maior perda de ferro por lixiviação.

Bautista *et al.* (2010) prepararam catalisadores de Fe suportados em gama-alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e em carvão ativado para a oxidação de compostos em águas residuais da indústria cosmética. Os autores estudaram a influência das condições de preparação do catalisador, tais como a temperatura da ativação térmica e o teor de Fe impregnado, e também a temperatura do processo de oxidação com a finalidade de otimizá-lo. Ao trabalhar a $85 \text{ }^\circ\text{C}$ com um catalisador de $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e com teor de Fe de 4 % verificou-se uma redução de aproximadamente 85 % da DQO. Contudo, os autores alegam que temperaturas mais baixas são suficientes para cumprir o limite imposto pela legislação, quanto à descarga de efluentes industriais no sistema de esgoto municipal. Por fim, os autores observam que o processo empregado pode ser efetivo como tratamento único ou como um pré-tratamento destinado a melhorar a biodegradabilidade do efluente.

Mohedano *et al.* (2014) utilizaram lodo de esgoto como precursor para o preparo de catalisadores por meio de secagem simples e pirólise. Os catalisadores foram obtidos a partir do contato entre o lodo seco e a solução aquosa de FeCl_3 seguidos por um tratamento térmico a $750 \text{ }^\circ\text{C}$

durante 30 min. Os materiais obtidos apresentaram baixa porosidade e teores de ferro de até 9,3 % (m/m). Os catalisadores obtidos mostraram uma atividade relativamente alta na decomposição do H_2O_2 , bem como alta eficiência na oxidação de três poluentes alvos: fenol, bromofenol e dimetoato (redução de 65 % de COT no caso do fenol e dimetoato). Os autores observaram também uma estabilidade bastante favorável em experimentos contínuos em longo prazo, pois a lixiviação de Fe permaneceu abaixo de 11 %, em relação à carga inicial, mesmo após 170 h de fluxo em um tempo espaço de $2,0 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mol}_{\text{Fenol}}^{-1}$.

DiLuca *et al.* (2015), por sua vez, preparam catalisadores de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,5 a 4 % de Fe m/m) por impregnação úmida com citrato de ferro em um suporte de alumina mesoporoso. Os autores testaram a capacidade de oxidação desses catalisadores ao trabalhar com soluções concentradas de fenol ($5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) na presença de H_2O_2 , em proporção sub-estequiométrica, a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ em um reator descontínuo. Foram avaliados então os efeitos da concentração de Fe e dos catalisadores. Os autores verificaram um impacto positivo com o aumento da carga de Fe, além de um efeito sinérgico entre as espécies de Fe e Al, os quais foram responsáveis pela melhor dispersão do Fe disponível para a reação e, conseqüentemente, da degradação dos compostos alvo. A redução total de fenol atingiu valores na faixa de 80 % e eficiências de consumo de oxidantes entre 80 e 96 %.

Bedia *et al.* (2016) preparou catalisadores a partir de lodo de esgoto por impregnação úmida usando soluções de FeCl_3 seguida por secagem e pirólise. O teor de ferro dos catalisadores resultantes variou entre 5,2 e 7,3 % (m/m) e a porosidade mostrou-se bastante desenvolvida, com áreas BET acima de $800 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, apesar da quantidade expressiva de matéria inorgânica no lodo utilizado como precursor. Os testes de oxidação da antipirina foram realizados com $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do catalisador preparado com o maior teor de Fe obtido e H_2O_2 em concentração estequiométrica, pH 3 e $50 \text{ }^\circ\text{C}$, o que resultou na degradação completa do poluente ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e quase 70 % de redução do COT em 1 h de reação. Os autores também reportaram a insignificante lixiviação de Fe ao longo de experimentos contínuos de longa duração (80 h em fluxo).

Costa (2017) utilizou um resíduo do processo siderúrgico como fonte de Ferro para duas diferentes aplicações ambientais: na descoloração de um corante azo (RR 120) e de um efluente têxtil real através da reação de Fenton heterogênea; e na redução de cromo hexavalente. Os resultados obtidos indicaram que o corante RR 120 não é adsorvido na superfície da carepa devido à sua baixa área superficial e

a melhor condição para a degradação de $35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do corante foi $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ do catalisador, $0,5 \text{ mM}$ de H_2O_2 , pH 3, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \pm 2 \text{ rpm}$ e 120 minutos. Além disso, a autora aplicou os resultados obtidos em batelada para avaliar a degradação do corante RR 120 e de um efluente têxtil em uma coluna de leito fixo. Os resultados obtidos indicaram como melhores condições $0,5 \text{ mM}$ de H_2O_2 , para o corante RR 120, e $0,7 \text{ mM}$ de H_2O_2 , para o efluente têxtil, com vazão de $0,25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e pH 3 para ambos. Em seguida, o resíduo foi avaliado como fonte de ferro na redução de Cr(VI) a Cr(III). Os resultados obtidos indicaram a redução de 100% de uma solução de $1,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr(VI) em 30 min de reação utilizando $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ do catalisador em pH 3 e razão molar de 1:4 Cr(VI):ácido cítrico.

Ademais, de acordo com a Tabela 3, outras contribuições podem ser citadas, conforme o tipo de catalisador utilizado, poluente tratado, condições de operação e resultados obtidos.

Por fim, com base nos estudos apresentados, a validade dessa tese vem, portanto, pela lacuna existente na literatura em relação à utilização de lodos industriais para a oxidação de compostos presentes em efluentes de petróleo. Além disso, suas características físico-químicas, as quais já foram reportadas nos trabalhos do grupo de pesquisa do LABMASSA/UFSC, apresentam indícios para a efetividade da tecnologia aqui discutida como, por exemplo, a presença de Fe, Al e Cu em uma estrutura carbonosa estável.

Tabela 3 - Contribuições científicas na degradação de compostos pelo processo Fenton heterogêneo ([COT]: Concentração de Carbono Orgânico Total, COT_R : Percentual de redução de COT, Ph_R : Percentual de redução de fenol, $(\text{H}_2\text{O}_2)_R$: Percentual de redução de H_2O_2 , C_{cat} : Concentração do catalisador, T: Temperatura, R: Razão estequiométrica do oxidante, $t_{\text{reação}}$: tempo de reação).

Catalisador	Poluente	Condições de operação	Resultados	Referência
7,7 % (m/m) Fe/Al ₂ O ₃ em pó	Fenol [COT] ₀ = 72 mg·L ⁻¹	T= 25 °C C _{cat} = 1 g·L ⁻¹ R= 1,07 $t_{\text{reação}}$ = 120 min pH - n.d	COT_R = 50 % Ph_R = 100 % $(\text{H}_2\text{O}_2)_R$ = 47 %	Al-Hayek <i>et al.</i> (1985)

Tabela 3 - Continuação.

Catalisador	Poluente	Condições de operação	Resultados	Referência
2 % (m/m) Fe/Al ₂ O ₃ em pó	Fenol [COT] ₀ = 720 mg·L ⁻¹	T= 90 °C C _{cat.} = 5 g·L ⁻¹ R= 0,71 t _{reação} = 180 min pH - n.d	COT _R = 26 % Ph _R = 100 % (H ₂ O ₂) _R = 100 %	Pestunova <i>et al.</i> (2003)
4 % (m/m) Fe/Al ₂ O ₃ em pó	Fenol [COT] ₀ = 720 mg·L ⁻¹	T= 90 °C C _{cat.} = 5 g·L ⁻¹ R= 0,71 t _{reação} = 180 min pH - n.d	COT _R = 56 % Ph _R = 98 % (H ₂ O ₂) _R = 100 %	Pestunova <i>et al.</i> (2003)
3 % (m/m) Fe/Argila de Al- Fepilarizada em pó	Fenol [COT] ₀ = 36 mg·L ⁻¹	T= 25 °C C _{cat.} = 5 g·L ⁻¹ R= 1,14 t _{reação} = 240 min pH ₀ = 3,7	COT _R = 65 % Ph _R = 100 % (H ₂ O ₂) _R = n.a.*	Tatibouët et al (2005)
2 % (m/m) Fe/Al ₂ O ₃ pellet (2 a 3 mm)	Corante Acid Orange 52 [COT] ₀ = 260 mg·L ⁻¹	T= 25 °C C _{cat.} = 30 g·L ⁻¹ [H ₂ O ₂] ₀ = 9,7 mM R= 1,07 t _{reação} = 180 min pH - n.d	COT _R = 75 % Redução de cor 81 % (H ₂ O ₂) _R = 47 %	Liu e Sun (2007)

n.d - Não determinado

2.9 CONTRIBUIÇÕES DO PRESENTE TRABALHO

No presente trabalho as seguintes contribuições inéditas são esperadas:

- O reaproveitamento de um resíduo industrial para fins tecnológicos;

- b) A obtenção de um catalisador estável, a partir do tratamento térmico do lodo físico-químico têxtil, que seja capaz de promover a reação da degradação do fenol pelo processo Fenton heterogêneo;
- c) A determinação da influência das condições de processo no mecanismo de degradação do fenol.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados o material e as metodologias empregadas para a obtenção e caracterização de catalisadores do tipo Fenton heterogêneo e para os testes de degradação do Fenol em solução aquosa. Esses procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.1 MATERIAL

Os catalisadores deste trabalho foram obtidos a partir de processos térmicos e de impregnação de sais de metais aplicados ao lodo físico-químico têxtil. Este, por sua vez, foi cedido pela empresa Coteminas S.A., localizada em Blumenau, Santa Catarina. A escolha do lodo físico-químico têxtil neste trabalho se dá pela presença de compostos orgânicos e inorgânicos que possibilitam sua transformação em um material carbonoso estável e que, ao mesmo tempo, possua em sua composição metais de transição que atuam como catalisadores no processo Fenton heterogêneo.

Quanto ao composto empregado nos processos de degradação, escolheu-se o Fenol, por conta de sua toxicidade, presença em efluentes líquidos de refinarias, bem como pela abundância de informações na literatura a respeito de processos que envolvem o tratamento do mesmo em águas residuais. A Tabela 4 apresenta algumas características do Fenol grau analítico que foi utilizado nos experimentos deste trabalho.

Tabela 4 - Características do fenol redestilado da marca SIGMA ALDRICH.

Pureza	≥99%
Processo de purificação	Redestilação
Solubilidade em água	84 g·L ⁻¹ a 20 °C
Massa específica	1,071 g·mL ⁻¹ a 25 °C
Comprimento de onda de absorção máxima (nm)	270

Fonte: Adaptado de SIGMA ALDRICH²

² Disponível em <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/328111>>. Acesso em: Março 2017.

A relação de marcas e modelos dos equipamentos e coadjuvantes empregados durante este estudo encontram-se na Tabela B.1 do Apêndice B.

3.2 PRÉ-TRATAMENTO DO LODO

Inicialmente, o lodo físico-químico passou por um processo de secagem em estufa a temperatura de 80 °C durante 12 h, com a finalidade de reduzir a umidade e o odor característico. Posteriormente, o material foi submetido a uma etapa de peneiramento em um conjunto de peneiras acopladas a um suporte vibratório. A faixa granulométrica utilizada nos experimentos foi determinada como tendo o diâmetro entre 0,11 e 0,60 mm.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO LODO TÊXTIL

Os ensaios de caracterização do lodo têxtil foram realizados com o intuito de obter as informações necessárias para realizar os tratamentos de obtenção dos catalisadores Fenton heterogêneo. Para tal, foram realizadas análises físico-químicas, termogravimétricas e de composição de metais. A partir desses resultados foi possível determinar as condições de preparo dos catalisadores em função do tipo de processo empregado.

3.3.1 Análises físico-químicas

Para a análise de umidade (APHA, 2005), realizada em triplicata, as amostras foram adicionadas em cadinhos, devidamente secos em estufa a 105 °C e tarados. Tendo a massa inicial de cada amostra aferida, iniciou-se a secagem da amostra por meio de uma estufa a 105 °C. Após 12 h de processo, os cadinhos foram resfriados à temperatura ambiente em dessecador; posteriormente, suas massas foram aferidas novamente e então, efetuou-se o cálculo de umidade, conforme Equação 36:

$$\text{Umidade(\%)} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O amostra}}}{m_{\text{amostra úmida}}} \cdot 100 \quad (36)$$

Para a análise de cinzas (ABNT, 1986), realizada em triplicata, as amostras foram adicionadas em cadinhos devidamente calcinados em mufla a 700 °C e tarados. Tendo a massa inicial de cada amostra aferida, iniciou-se o processo de queima em mufla a 700 °C. Após 12 h de

processo, os cadinhos foram resfriados à temperatura ambiente em dessecador; posteriormente, suas massas foram aferidas novamente e então, efetuou-se o cálculo de cinzas, conforme Equação 37:

$${}^3\text{Cinzas (\%bs)} = \frac{m_{\text{cinzas}}}{m_{\text{amostra seca}}} 100 \quad (37)$$

3.3.2 Análise da composição de metais

A metodologia para a análise da composição de metais no lodo têxtil foi adaptada da American Public Health Society (APHA) (2005), na qual se sugere uma digestão ácida das amostras para posterior leitura da concentração de metais em Espectrômetro de Absorção Atômica. Vale ressaltar que todo o material de vidro e de polietileno utilizado nesses procedimentos foi previamente lavado com água da torneira, mergulhado em HNO₃ a 20 % durante 4 h e, posteriormente, lavado com água ultrapura (Mili-Q Merck Milipore) e seco em estufa a 40 °C.

A digestão ácida foi realizada com a adição de 0,5 g do lodo em tubos digestores, nos quais, posteriormente, adicionou-se 5 mL de água ultrapura, 4 mL de ácido nítrico P.A., 12 mL de ácido clorídrico P.A. e pérolas de vidro. Em seguida, as amostras foram aquecidas a 140 °C em um termo reator (Marca: VELP-Scientifica, Modelo: ECO 6) durante 2 h e, após o resfriamento dos tubos, filtraram-se os resíduos da digestão com filtros de fibra de vidro, com 1,2 µm de diâmetro de poro, e fez-se a aferição do volume para 50 mL em um balão volumétrico utilizando água ultrapura. Posteriormente, realizou-se a filtração das soluções ácidas obtidas por meio de seringas acopladas a filtros de acetato celulose, com 0,45 µm de diâmetro de poro, para a análise da concentração dos íons metálicos por espectrometria de absorção atômica.

Para tal, utilizou-se o equipamento AA-6300 Atomic Absorption Spectrophotometer, da Shimadzu, operando com gás acetileno ou óxido nítrico e ar comprimido. As soluções padrão de alumínio (AlCl₃ 1000 mg·L⁻¹, Fluka), cálcio (CaCO₃ 1000 mg·L⁻¹, Fluka), cromo (Cr(NO₃)₃ 1000 mg·L⁻¹, Merck), cobre (Cu(NO₃)₂ 1000 mg·L⁻¹, Merck), ferro (Fe 1000 mg·L⁻¹, Fluka), potássio (KNO₃ 1000 mg·L⁻¹, Fluka), magnésio (Mg(NO₃)₂ 1000 mg·L⁻¹, Fluka), sódio (NaNO₃ 1000 mg·L⁻¹, Fluka), zinco (Zn 1000 mg·L⁻¹, Fluka), cádmio (Cd 1000 mg·L⁻¹, Fluka), chumbo (Pb(NO₃)₂ 1000 mg·L⁻¹, Fluka) e níquel (Ni 1000 mg·L⁻¹,

³ Cinzas (%bs) – Teor de cinzas em base seca.

Qhemis high purity), foram usadas na preparação dos padrões de calibração. As curvas de calibração e seus parâmetros, utilizados para a quantificação dos metais, são apresentadas pelas Figuras A.1 a A.12 do Apêndice A.

Para a leitura das amostras realizou-se a diluição das soluções ácidas obtidas após os processos de digestão e filtração e, de acordo com o manual de operação, adicionaram-se, conforme o caso, compostos coadjuvantes, tais como o cloreto de potássio (KCl), cloreto de sódio (NaCl) e o óxido de lantânio (La_2O_3), a fim de evitar interferências na leitura dos picos de absorvância. Os resultados, expressos em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, foram convertidos em relação a quantidade de amostra adicionada previamente à digestão para, dessa forma, obter os resultados finais, expressos em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

3.3.3 Análise termogravimétrica

Neste ensaio utilizou-se o lodo seco antes e após o processo de impregnação (item 3.4) com 1 M de Sulfato Ferroso ($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$), concentração conforme Yuan e Dai (2014), para verificar se a presença do sal de impregnação afeta o comportamento do processo de queima ou de pirólise.

Para tal, a fim de verificar a variação da massa em função da temperatura do sistema, uma quantidade suficiente das amostras foi aferida em cadinhos de platina, os quais foram submetidos a uma faixa de temperatura de 24 a 900 °C, com uma taxa de aquecimento de $2,5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético (combustão) ou N_2 gasoso (pirólise) de $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O equipamento utilizado para esses ensaios foi o TGA2950 da Thermal Analysis Instruments e as análises foram conduzidas no Laboratório de Controle de Processos (LCP) da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.4 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE E DO PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO NO TEOR DE FERRO DO CATALISADOR

Para o preparo dos catalisadores pirolisados fez-se uma adaptação dos trabalhos de Mohedano *et al.* (2014) e Bedia *et al.* (2016), com base na patente INPI- RJ PI 0703182-3 de Souza *et al.* (2007).

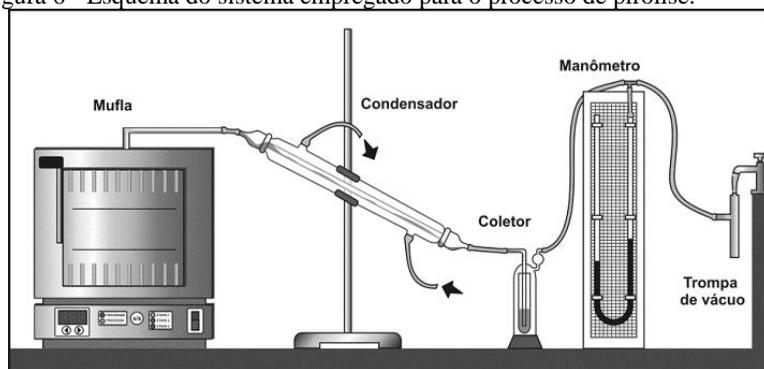
Com a finalidade de verificar o efeito da temperatura de pirólise no teor de Fe do catalisador, $500\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de lodo seco foi misturado a uma solução de 1 M de $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ por 3 h à temperatura ambiente. Essa

mistura foi submetida a uma filtração a vácuo, seguidas por secagem em estufa a 105 °C por 12 h e pirólise em um sistema que consistia em um reator de aço inox acoplado a uma mufla em um sistema de vácuo, conforme indica a Figura 6. As temperaturas para o tratamento térmico foram estabelecidas por meio da análise termogravimétrica (420, 540 e 720 °C), o tempo do processo foi de 70 min após atingir a temperatura escolhida e a pressão manométrica utilizada foi de -25 mmHg.

Após o tratamento térmico, as amostras foram lavadas com uma solução 3 M de HCl a 70 °C por 3 h, numa razão de 60 g·L⁻¹, seguidas por enxágue abundante com água destilada a 50 °C até o alcance de pH constante em solução e secagem das amostras em estufa a 105 °C por 12 h.

As amostras dos catalisadores obtidos passaram por digestão ácida (procedimento análogo àquele do item 3.3.2), com a finalidade de calcular o teor de Fe a partir da concentração do metal solubilizado (item 3.6.4).

Figura 6 - Esquema do sistema empregado para o processo de pirólise.



Fonte: Sonai (2012).

Após analisar o efeito da temperatura de pirólise no teor de Fe do catalisador, verificou-se então como a concentração do FeSO₄ influencia o mesmo parâmetro. A avaliação consistiu em aplicar o processo de pirólise, cuja temperatura ótima foi previamente estabelecida, em amostras de lodo dopadas com diferentes concentrações de FeSO₄·7H₂O (entre 0 a 1 M), lembrando que os processos de lavagem ácida, enxágue e secagem dos materiais obtidos foram efetuados da mesma forma que no estudo do efeito da temperatura.

As amostras dos catalisadores obtidos passaram por digestão ácida (procedimento análogo àquele do item 3.3.2), com a finalidade de

calcular o teor de Fe a partir da concentração do metal solubilizado (item 3.6.4).

A análise estatística dos dados obtidos foi realizada utilizando o *software* Statistica 7.0 (StatSoft Inc, Tulsa, OK, Estados Unidos da América). A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para verificar a existência de significância entre as amostras e o teste de comparação de médias de Tukey permitiu diferenciar, a um nível de significância de 5 %, as amostras entre si.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os ensaios de caracterização dos catalisadores foram realizados com o intuito de se obter informações a respeito das características do material resultante. Para tal, foram realizadas análises da área superficial BET, de Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia Dispersiva de Raios-X e Difração de Raios-X. A análise desses resultados obtidos permite conhecer o comportamento do material como composto adsorvente, bem como sua aplicação como catalisador em reações químicas.

3.5.1 Área superficial BET

Durante a caracterização de um catalisador, deve-se levar em consideração sua porosidade. Portanto, a análise de área superficial BET, desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (1938), tem como objetivo quantificar a área superficial levando em consideração a estrutura porosa do adsorvente, além de classificá-la como microporo, mesoporo ou macroporo, conforme o diâmetro médio encontrado. Para tal, os autores desenvolveram um método simples de isoterma de adsorção com Nitrogênio líquido para avaliar esses atributos (RUTHVEN, 1984).

Para início do procedimento, as amostras foram secas a 300 °C e, posteriormente, foram submetidas à adsorção em nitrogênio líquido em um equipamento automático de fisissorção da marca Quantachrome e modelo Autosorb-1. As análises foram conduzidas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia Dispersiva de Raios-X foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina (LCME-UFSC). Utilizou-se um aparelho da marca JEOL, modelo JSM-6390LV. As amostras foram fixadas em suportes metálicos com o auxílio de adesivos de fita de carbono. Necessitou-se de recobrimento de ouro para evitar o acúmulo de cargas negativas, uma vez que as amostras não são condutoras.

3.5.3 Difração de Raios-X (DRX)

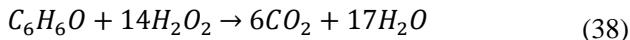
Para a determinação das estruturas cristalinas presentes nos catalisadores utilizou-se o difratômetro de Raios-X X'Pert PRO (PANalytical) do Laboratório Multiusuário de Difração de Raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina.

Essa análise consistiu na utilização de radiação Cu K α no intervalo angular de 30 a 110° (2 θ) com a finalidade de analisar os picos de difração em função de padrões existentes na biblioteca de dados da JCPDS. As condições de operação foram de 45 kV e 40 mA, com passo de 0,33° a cada 20 segundos.

3.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL POR FENTON HETEROGÊNEO

Os ensaios para a degradação do fenol foram realizados em sistemas de batelada com os catalisadores selecionados pela avaliação do teor de Fe.

Para início do procedimento de oxidação, um valor aferido do catalisador entrou em contato com 50 mL de uma solução a 1,06 mmol·L⁻¹ de fenol (100 mg·L⁻¹ (MOHEDANO *et al.*, 2014)), com pH previamente ajustado (3 a 7, conforme o ensaio), em tubos de Erlenmeyer de 125 mL com tampa de polietileno. Em seguida, esses frascos foram postos em um agitador orbital termostatizado e, após atingida a temperatura selecionada para o ensaio (25 a 70 °C), adicionou-se H₂O₂ conforme a proporção estequiométrica indicada pela Equação 38. Posteriormente, os frascos foram fechados e então submetidos à agitação a 200 rpm.



Os parâmetros avaliados durante o processo foram a concentração de fenol, de hidroquinona, de catecol e de p-benzoquinona; a concentração de Carbono Orgânico Total (COT), a de H₂O₂ e a de Fe lixiviado; e a eficiência do consumo de oxidante ($\eta_{H_2O_2}$), de acordo com os itens de 3.6.1 a 3.6.5.

3.6.1 Determinação da concentração do fenol e intermediários

O fenol e os seus compostos intermediários (catecol, hidroquinona, p-benzoquinona) foram analisados e quantificados por meio de CLAE utilizando uma coluna de fase reversa C18 (HPLC SPD-10A da Shimadzu, disponível no LABMASSA/UFSC). A fase móvel utilizada consistiu em uma mistura de acetonitrila e água ultrapura na razão de 40/60 (v/v) com 0,025 % em volume de ácido acético glacial. O comprimento de onda utilizado para a detecção das amostras foi de 265 nm, a vazão da fase móvel utilizada foi de 0,7 mL·min⁻¹ e o volume amostral foi de 20 µL.

Para efetuar o cálculo da concentração dessas substâncias utilizaram-se curvas de calibração que foram construídas a partir de padrões. Os resultados estão apresentados nas Figuras A.13 a A.16 do Apêndice A.

3.6.2 Determinação do Carbono Orgânico Total (COT)

O COT foi determinado utilizando um analisador de carbono orgânico total, o qual analisa, por raios infravermelhos não-dispersivos, o gás carbônico obtido pela oxidação da amostra a elevada temperatura. Para tal, utilizou-se o equipamento TOC-V CPH da Shimadzu, disponível no LABMASSA/UFSC.

As amostras foram diluídas em balões volumétricos de acordo com a necessidade, homogeneizadas e filtradas por meio de seringas acopladas a filtros de nylon, com 0,45 µm de diâmetro de poro. Posteriormente, essas soluções foram injetadas em uma câmara de combustão contendo platina adsorvida em alumina como catalisador, na qual a temperatura do processo ocorreu aproximadamente a 680 °C, determinando, assim, o Carbono Total (CT).

A alíquota seguinte foi injetada no equipamento em outra câmara de reação contendo ácido fosfórico para determinar o Carbono

Inorgânico (CI). Ambas as análises são detectadas em um analisador de infravermelho não-dispersivo e determinadas pela diferença entre CT e CI.

3.6.3 Determinação da concentração de H_2O_2

A determinação da concentração de H_2O_2 remanescente nas amostras foi realizada de acordo com Nogueira, Oliveira e Paterlini (2005), a seguir:

Para o preparo da solução de metavanadato de amônio foi adicionado em um frasco de vidro âmbar de 1 L uma pequena quantidade de água destilada, 0,36 mol de ácido sulfúrico, 0,06 mol de metavanadato de amônio. Em seguida, esse volume foi completado com água destilada e manteve-se a solução em agitação e ao abrigo da luz por um período de 48 h.

Posteriormente, para a construção das curvas de calibração foi necessário proceder com as diluições de uma solução padrão de H_2O_2 na faixa de 1 a 100 $mg \cdot L^{-1}$, para a de baixa gama, e de 100 a 1000 $mg \cdot L^{-1}$, para a de alta gama.

Assim, a leitura dos brancos e das amostras foi realizada no espectrofotômetro Cirrus 80 da marca FEMTO, disponível no LABMASSA/UFSC, no comprimento de onda de 450 nm.

Para o preparo do primeiro branco, foi utilizado um balão volumétrico de 10 mL, 1,033 mL da solução de metavanadato de amônio e água destilada.

Para o segundo branco, utilizou-se um balão volumétrico de 10 mL, 1 mL da amostra e água destilada.

Em seguida, as amostras foram preparadas sob o fator de diluição de 10 vezes ao utilizar balões volumétricos de 10 mL com 1,033 mL da solução de metavanadato de amônio, 1 mL da amostra e água destilada.

O branco utilizado na análise foi aquele que apresentou maior absorvância no espectrofotômetro e, assim, fez-se a leitura das amostras para a construção da curva de calibração e para obter a concentração de H_2O_2 remanescente no efluente tratado.

A curva de calibração do H_2O_2 e seus parâmetros, utilizados para a quantificação do composto, encontram-se nas Figuras A.17 e A.18 do Apêndice A.

3.6.4 Determinação da concentração de ferro

A determinação da concentração de Fe nas amostras foi realizada de acordo com o método de 1,10-fenantrolina descrito pela norma ISO 6332:1998:

Preparam-se, primeiramente, duas soluções: a de 1,10-fenantrolina ao dissolver 1 g·L⁻¹ da substância em água destilada isenta de ferro e a de ácido acético ao juntar 62,5 g de acetato de amônio com 175 ml de ácido acético glacial e água destilada suficiente para completar um balão volumétrico de 250 mL. Ambas as soluções foram agitadas até completa dissolução dos reagentes.

Em seguida, para a construção da curva de calibração, foram realizadas as diluições de uma solução padrão de ferro para obter soluções com a concentração de 1 e 7 mg·L⁻¹.

A leitura, tanto das amostras da curva de calibração quanto das amostras obtidas nos ensaios ao longo do trabalho, foram realizadas no espectrofotômetro Cirrus 80 da marca FEMTO, disponível no LABMASSA/UFSC, utilizando o comprimento de onda de 510 nm. Para tal, preparou-se o branco ao juntar 1 mL da solução de ácido acético, 1 mL da solução de fenantrolina, ácido ascórbico suficiente a saturar e 4 mL de água destilada. Em seguida, foram preparadas as amostras ao juntar 1 mL do reagente de ácido acético, 1 mL de fenantrolina, ácido ascórbico suficiente a saturar e 4 mL da amostra. Por fim, foi realizada a leitura do branco no espectrofotômetro e, posteriormente, a das amostras a fim de calcular a concentração de ferro de acordo com a curva de calibração.

A curva de calibração para a detecção de Fe e seus parâmetros, utilizados para a quantificação do composto, encontram-se na Figura A.19 Apêndice A.

3.6.5 Determinação da eficiência do consumo de oxidante ($\eta_{H_2O_2}$)

O percentual de eficiência do consumo do oxidante ($\eta_{H_2O_2}$) relaciona a conversão de COT com a quantidade empregada de H₂O₂, conforme mostra a Equação 39:

$$\eta_{H_2O_2} = \frac{[COT]_X/[COT]_0}{[H_2O_2]_X/[H_2O_2]_0} \frac{100}{R_{H_2O_2}} \quad (39)$$

Onde,

$[COT]_X$	Concentração de COT convertido, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
$[COT]_0$	Concentração de COT inicial, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
$[H_2O_2]_X$	Concentração de H_2O_2 convertido, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
$[H_2O_2]_0$	Concentração de H_2O_2 inicial, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
R_{H2O2}	Razão entre a razão molar experimental do oxidante e a razão molar estequiométrica.

3.6.6 Determinação da biodegradabilidade do efluente

Após o tratamento do efluente, quando aplicável, realizou-se a determinação de sua biodegradabilidade por meio da razão entre a Demanda Bioquímica e Química de Oxigênio (DBO_5/DQO), cujas determinações encontram-se nos itens 3.6.6.1 e 3.6.6.2.

3.6.6.1 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A análise de DQO foi realizada de acordo com a metodologia 5220 D do *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* (APHA, 2005). A curva de calibração foi realizada a partir da oxidação de Biftalato de Potássio P.A. na faixa de 25 a 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, conforme ilustra a Figura A.20 do Apêndice A.

3.6.6.2 Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5)

A análise de DBO_5 foi realizada de acordo com o *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater*, utilizando o sistema manométrico OXITOP® (APHA, 2005).

Para esta determinação utilizaram-se frascos âmbar acoplados a um cabeçote capaz de medir a quantidade de oxigênio consumido durante o período de análise. Assim, inocularam-se 5 mL de lodo ativado em 250 mL de efluente contendo 1 mL de solução nutriente. Esses frascos permaneceram sob agitação branda e temperatura ambiente por 5 dias e, ao fim desse período, realizou-se a leitura da DBO_5 no visor do equipamento.

3.6.7 Determinação da capacidade de adsorção do catalisador

A adsorção envolve a transferência de massa em um sistema sólido-fluido, na qual uma superfície sólida (adsorvente) apresenta uma tendência a acumular moléculas do soluto (adsorbato) dissolvidas na fase fluida, devido principalmente ao desequilíbrio de forças superficiais existentes (RUTHVEN, 1984).

A fim de verificar essa influência no processo de oxidação foi determinada a capacidade de adsorção do catalisador na condição ótima de operação, conforme indica a Equação 40:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (40)$$

Onde,

q_t	Capacidade de adsorção ou quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente no instante t , $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;
C_0	Concentração de adsorbato inicial na fase fluida, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
C_t	Concentração de adsorbato na fase fluida no instante t , $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
V	Volume da fase fluida, L;
W	Massa do adsorvente, g.

3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO E DA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO

A análise estatística da influência das condições de operação e da otimização de processo foi realizada pelo método de superfície de resposta utilizando o *software* Statistica 10 (StatSoft Inc, Tulsa, OK, Estados Unidos da América). A análise de variância (ANOVA) e o teste de falta de ajuste foram utilizados para verificar a adequação dos modelos de regressão à matriz dos dados experimentais.

Os parâmetros analisados pelo estudo estatístico foram o percentual de redução de fenol (Ph_R), percentual de redução de COT (COT_R), eficiência do consumo de oxidante ($\eta_{H_2O_2}$), taxa de decomposição inicial de H_2O_2 ($-r_{H_2O_2}$) e concentração de Fe lixiviado ($[Fe]_L$).

O percentual de redução de fenol foi determinado a partir da Equação 41:

$$Ph_R(\%) = \frac{[Ph]_0 - [Ph]_t}{[Ph]_0} 100 \quad (41)$$

Onde,

$[Ph]_0$ Concentração inicial de fenol, mmol·L⁻¹;
 $[Ph]_t$ Concentração de fenol no instante t , mmol·L⁻¹.

O percentual de redução de COT foi determinado a partir da Equação 42:

$$COT_R(\%) = \frac{[COT]_0 - [COT]_t}{[COT]_0} 100 \quad (42)$$

Onde,

$[COT]_0$ Concentração inicial de COT, mg·L⁻¹;
 $[COT]_t$ Concentração de COT no instante t , mg·L⁻¹.

A taxa de decomposição inicial de H₂O₂ ($-r_{H_2O_2}$) foi determinada pelo método Integral supondo uma cinética de primeira ordem, conforme demonstra Fogler (1999), a partir da Equação 43:

$$-r_{H_2O_2} = \left. \frac{d[H_2O_2]}{dt} \right|_{t=0} = k[H_2O_2]_0 \quad (43)$$

Onde,

$[H_2O_2]_0$ Concentração inicial de H₂O₂, mmol·L⁻¹;
 k Constante cinética de primeira ordem, min⁻¹;
 t Tempo da reação, min,

Por fim, a eficiência do consumo de oxidante foi determinada conforme apresentado pelo item 3.6.5 e a concentração de Fe lixiviado de acordo com o item 3.6.4.

3.8 AJUSTE DO MODELO CINÉTICO

Os resultados dos ensaios cinéticos foram ajustados ao Modelo Cinético Generalizado apresentado no item 2.6.4. Para tanto, utilizou-se o ajuste não-linear, com auxílio do programa Origin 8.5 (OriginLab Corp.). Com este programa foi possível obter os valores dos parâmetros de ajuste, os desvios, o coeficiente de correlação e a variância.

3.9 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO CATALISADOR

O teste de estabilidade do catalisador foi realizado na condição ótima do processo por meio de reações sequenciais em batelada seguindo os mesmos procedimentos experimentais descritos no item 3.6. O catalisador foi submetido a reações de oxidação do fenol a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ até alcançar 150 min (tempo de equilíbrio da condição ótima), depois separado por filtração a vácuo e seco em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h. As seguintes reações foram realizadas utilizando a mesma quantidade de catalisador ($3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). O percentual de redução do fenol, do Carbono Orgânico Total (COT) e a concentração de ferro lixiviado foram determinados em cada ciclo de reúso do catalisador.

3.10 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO EM DIFERENTES LOTES DE LODO TÊXTIL

A avaliação da eficiência do lodo têxtil, para lotes retirados em diferentes épocas, foi realizada seguindo os mesmos procedimentos experimentais descritos no item 3.6 na condição ótima do processo de oxidação de fenol a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. As amostras de lodo, retiradas dos processos físico-químico e biológico, foram tratadas quimicamente com sulfato ferroso a $0,5 \text{ M}$ e termicamente a $720 \text{ }^\circ\text{C}$, de acordo com parâmetros estabelecidos na avaliação da impregnação de ferro e da temperatura de pirólise no teor de Fe do catalisador (item 4.2). Os catalisadores obtidos foram então comparados com o catalisador utilizado nesse trabalho. O percentual de redução do fenol, do Carbono Orgânico Total (COT) e a concentração de ferro lixiviado foram determinados como os parâmetros de comparação para essa avaliação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização do lodo físico-químico, da aplicação das diferentes condições da ativação térmica e de dopagem com sal de ferro, da caracterização dos catalisadores obtidos e de sua aplicação na oxidação do Fenol.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO LODO

4.1.1 Análises físico-químicas

A determinação da umidade e cinzas vem como uma forma simples de entender a composição básica do material a ser estudado, tal como o teor de água, de matéria orgânica e inorgânica. Logo, a Tabela 5 apresenta um comparativo dos resultados de umidade e cinzas de lodos coletados na mesma unidade de tratamento ao longo dos anos de pesquisa do grupo de tratamento de resíduos do LABMASSA.

Tabela 5 - Resultados das análises físico-químicas do lodo têxtil.

Umidade (%) _{bs}	Cinzas (%) _{bs}	Natureza do lodo	Referência
9,0±n.d	52,5±n.d	Mistura entre lodo físico-químico e biológico.	Vasques (2008)
15,4±0,1	46,2±0,1	Lodo físico-químico.	Sonai (2012)
4,2±0,2	23,1±0,1	Mistura entre lodo físico-químico e biológico.	Scheibe (2016)
25±1	29,0±0,4	Lodo físico-químico.	Atual trabalho

bs - Base seca; n.d - Não determinado.

Com base na Tabela 5, pode-se observar que o teor de umidade varia mesmo após o pré-tratamento do lodo realizado em laboratório. Isso ocorre provavelmente devido à composição variável do material, conferindo, dessa forma, maior ou menor grau de higroscopicidade e estabilidade durante seu armazenamento.

Ademais, quanto ao teor de cinzas, percebeu-se também uma variação entre os materiais coletados ao longo das pesquisas: para as misturas entre lodo físico-químico e biológico (Vasques (2008) e Scheibe (2016)), os resultados indicaram uma diminuição do teor inorgânico entre elas. O mesmo comportamento se verificou entre as amostras de lodo físico-químico (Sonai (2012) e do presente trabalho). Isso provavelmente se deve a sazonalidade do tratamento de efluentes e à demanda de produção da própria indústria.

4.1.2 Análises de metais

A determinação dos metais presentes no lodo possibilita verificar a presença de metais pesados (por exemplo: Pb, Cd e Cr) e de metais que possuam interesse tecnológico para a aplicação do processo de oxidação avançada, como o Fe, Cu, Al e Si. A Tabela 6 apresenta um comparativo dos resultados obtidos no atual trabalho com o de trabalhos anteriores do grupo de pesquisa do LABMASSA em conjunto com a Coteminas S.A.

Tabela 6 - Resultados da análise de metais do lodo têxtil.

Metais (mg·g ⁻¹) _{bs}	Sonai (2012)	Scheibe (2016)	Atual trabalho
Na	n.d	3,557±0,001	0,8±0,2
K	0,6±0,4	2,66±0,04	4±2
Mg	n.d	4,71±0,02	2,77±0,05
Ca	n.d	9,7±0,3	6,49±0,06
Cr	n.d	0,0078±0,0002	< 0,007
Fe	1,2±0,1	2,86±0,05	3,44±0,06
Ni	n.d	<0,01	< 0,02
Cu	0,137±0,004	<0,01	0,173±0,006
Zn	n.d	0,113±0,007	0,181±0,003
Cd	<0,006	<0,005	< 0,006
Al	n.d	26,257±0,008	16±2
Pb	< 0,01	<0,01	< 0,01

bs - Base seca; n.d - Não determinado.

Ao analisar a Tabela 6 pode-se constatar níveis indetectáveis para a concentração de Cr, Ni, Cd e Pb. Esses resultados corroboram com informações relatadas por Knuth (2001) pois, segundo a autora, os efluentes originados pela indústria têxtil costumam apresentar concentrações relativamente baixas de metais pesados. Entretanto, podem possuir altas concentrações de outros tipos de materiais inorgânicos, tais como Ca, Fe, Na, Mg, Al e K, os quais são provenientes dos insumos aplicados no processo físico-químico durante o tratamento de efluentes, ou oriundos da água utilizada no processo industrial.

Por outro lado, ao comparar os resultados obtidos por Scheibe (2016) e por este trabalho, foi possível verificar que a composição

metálica do lodo *in natura*, apesar de ambos possuírem naturezas distintas, se encontra na mesma ordem de grandeza. Esse fato motiva a utilização do lodo como o precursor de catalisadores Fenton heterogêneo, pois suportes contendo Fe e Cu tem sido comumente empregados em processos de oxidação de compostos em meio aquoso e a presença de Al no sistema favorece a possibilidade de se utilizar o lodo têxtil como suporte para o ferro, de acordo com diversos trabalhos que utilizam óxidos de alumínio nos processos de peroxidação catalítica (CATRINESCU *et al.*, 2003; DI LUCA *et al.*, 2015; TARAN *et al.*, 2015).

4.1.3 Análise termogravimétrica (ATG)

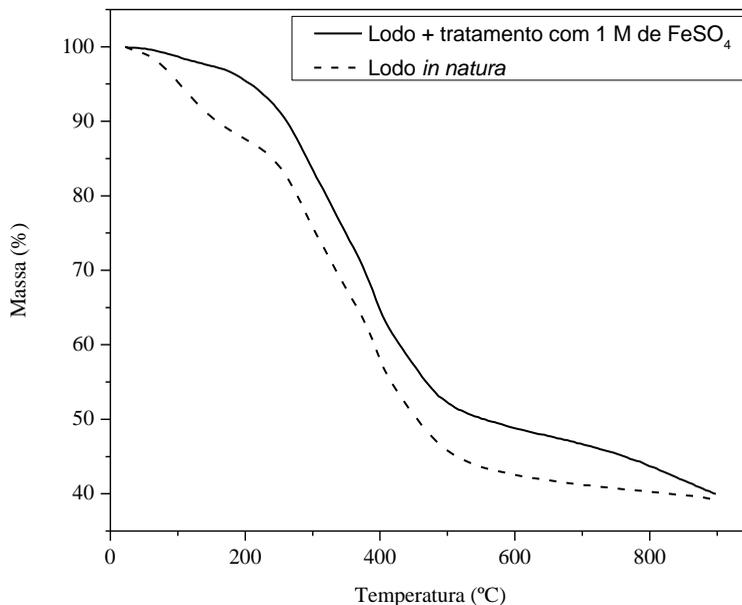
A análise termogravimétrica é uma técnica destrutiva que tem como intuito verificar as alterações que ocorrem em uma determinada amostra conforme o aumento da temperatura. Essa análise pode ser realizada em uma atmosfera controlada, com a aplicação de N₂ gasoso ou ar sintético. Dessa forma, foi possível verificar essas mudanças em um processo de craqueamento térmico ou de combustão.

Com o objetivo de verificar o comportamento frente a um processo de craqueamento térmico, optou-se por submeter à análise termogravimétrica o lodo *in natura* e um lodo tratado por impregnação com 1 M de FeSO₄. Os resultados estão ilustrados na Figura 7.

Observou-se pelos termogramas da Figura 7 que, em meio inerte (pirólise), existe uma tendência similar de decomposição térmica entre as amostras, porém a amostra tratada com FeSO₄ mostrou ser ligeiramente mais estável, em relação a perda de massa, ao longo do aumento da temperatura.

Assim, verificou-se, para o lodo *in natura*, uma perda de massa de 15 % até 200 °C, provavelmente devido ao desprendimento da água presente no material, de 40 % entre 200 e 540 °C, por conta da matéria orgânica volátil e de 5 % entre 540 e 900 °C.

Para o lodo tratado com FeSO₄ verificou-se uma perda de massa menor que 5 % até 200 °C, pois esse material foi seco após a impregnação de Fe, 45 % entre 200 e 540 °C, pela perda de matéria orgânica volátil e 10 % entre 540 e 900 °C.

Figura 7- ATG das amostras de lodo em atmosfera de N₂.

Com base nesses resultados, então, houve a necessidade de verificar como o teor de Fe se comporta quando submetido a diferentes temperaturas. Para tal, optaram-se por três situações de processo distintas: pirólise a 420 °C considerando, dessa forma, uma presença maior de carbono no suporte, a 540 °C pela presença de uma matriz carbonosa mais estável no catalisador e 720 °C levando em conta somente o incremento da temperatura, uma vez que a variação de massa nesse estágio da curva termogravimétrica é pouco expressiva.

4.2 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE E DO PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO NO TEOR DE FERRO DO CATALISADOR

Como discutido anteriormente, realizaram-se ensaios para analisar o efeito da temperatura no teor de Fe do catalisador. Para tal, diferentes amostras de um lodo tratado com 1 M de FeSO₄ foram submetidas a pirólise nas temperaturas de 420, 540 e 720 °C e, posteriormente, o material obtido passou pelo procedimento de digestão ácida seguida pela análise da concentração de Fe por espectrofotometria.

Assim, os resultados do estudo do efeito de temperatura no teor de Fe encontram-se na Tabela 7.

A partir dos resultados obtidos, fez-se uma análise de variância (ANOVA) para verificar a diferença significativa entre os tratamentos, em nível de significância de 5 %, e, por meio do teste de Tukey, analisaram-se quais desses diferem entre si (Tabela B.2 do Apêndice B).

Tabela 7 - Efeito da temperatura no teor de Fe dos catalisadores pirólisados.

Temperatura de pirólise (°C)	Fe (mg·g ⁻¹)	% Fe (m/m)
420	13,3±0,4 ^a	1,33±0,04
540	42,47±0,07 ^b	4,247±0,007
720	57±3 ^c	5,7±0,3

Medidas seguidas da mesma letra (na coluna) não diferem significativamente entre si em nível de 5% de significância.

Ao observar a Tabela 7, com base nos resultados estatísticos, pode-se verificar o efeito positivo do aumento da temperatura no teor de Fe do catalisador. Isso se deve pela diminuição da massa da matéria volátil concentrando, assim, a massa fixa do ferro. Estudos como o de Zazo *et al.* (2012) e Mohedano *et al.* (2014) atribuíram a estabilidade de seus catalisadores obtidos às altas temperaturas empregadas durante o processo térmico. Além disso, os autores afirmam que a temperatura também afeta significativamente a distribuição do Fe pelo catalisador. Portanto, a partir dessas premissas, a temperatura de 720 °C foi escolhida para realizar o tratamento térmico do lodo.

Posteriormente, para determinar a influência da concentração de FeSO₄ no teor final de Fe do catalisador, amostras de lodo foram tratadas em diferentes soluções de FeSO₄ com concentração entre 0,025 a 1 M seguido de tratamento térmico a 720 °C. Em seguida, o material obtido passou pelo procedimento de digestão ácida seguida pela análise da concentração de Fe por espectrofotometria. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 8.

A partir dos resultados obtidos, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) para verificar a diferença significativa entre os tratamentos, em nível de significância de 5 %, e, por meio do teste de Tukey, analisaram-se quais desses diferem entre si (Tabela B.3 do Apêndice B).

Tabela 8 - Efeito da Concentração de FeSO_4 no teor de Fe dos catalisadores.

M_{FeSO_4} (M)	Razão mássica entre Fe e lodo ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Fe ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	%Fe (m/m)
0	0	14,84±0,02 ^a	1,484±0,002
0,025	3,5	17,0±0,4 ^{ab}	1,70±0,04
0,05	7	19,3±0,9 ^{bc}	1,93±0,09
0,1	11,2	19,0±0,7 ^{bc}	1,90±0,07
0,25	28,0	21,9±0,3 ^c	2,19±0,03
0,5	56,0	56,3±0,1 ^d	5,63±0,01
1	112,0	67,2±0,8 ^e	6,72±0,08

Medidas seguidas da mesma letra (na coluna) não diferem significativamente entre si em nível de 5% de significância.

Ao observar a Tabela 8, notou-se que os valores de teor de Fe variaram entre 1,48 e 6,72 %. Essa pequena variação pode ser atribuída à natureza do lodo têxtil, pois estudos, como o de Mohedano *et al.* (2014) e de Bedia *et al.* (2016), os quais pertencem ao mesmo grupo de pesquisa, obtiveram teores de Fe distintos em seus catalisadores de lodo sanitário, mesmo após aplicarem tratamentos térmicos e de impregnação de Fe similares. O primeiro estudo obteve teores que variaram entre 5,3 e 14 % e, o segundo, teores entre 4,6 e 5,4 %.

Em relação aos resultados estatísticos, pode-se verificar que ocorre diferença significativa entre os tratamentos além do efeito positivo do aumento da concentração de FeSO_4 no teor de Fe. Contudo, a partir da análise do teste de Tukey, notou-se que os tratamentos contidos na faixa de concentração entre 0,025 e 0,25 M diferem entre mas a diferença é pouco expressiva. Além disso, o tratamento a 1 M não representa um ganho expressivo no teor de Fe em relação ao tratamento com 0,5 M (~20 %). Portanto, para as análises posteriores serão considerados somente os catalisadores de 0 e 0,5 M, os quais serão denominados pelo seu teor de Fe: 1,5 e 5,6 %.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

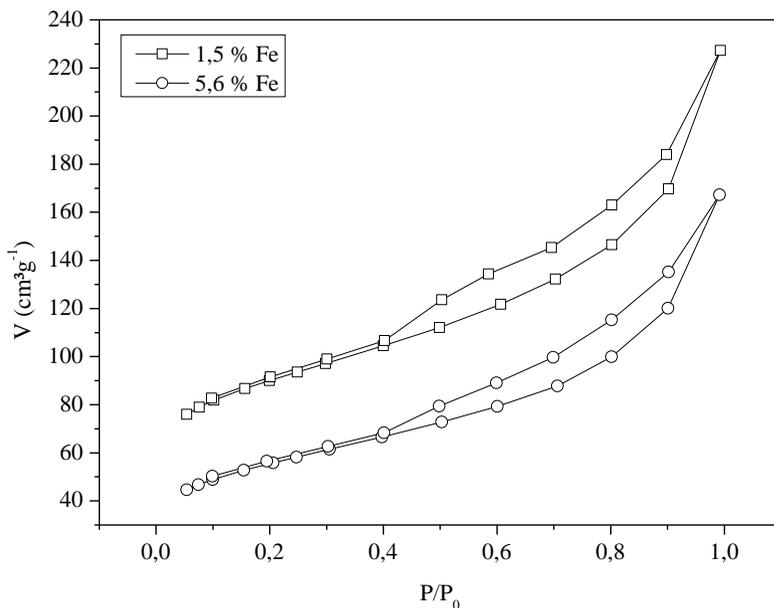
4.3.1 Área superficial BET

O estudo da área superficial e da porosidade permite avaliar como diferentes tipos de tratamento alteram a microestrutura de um determinado material. Esses resultados podem indicar a capacidade de

adsorção desse sólido em função da magnitude de sua área superficial. O método utilizado para essa determinação foi o BET, o qual se baseia na quantidade de N_2 adsorvido para o cálculo das propriedades estruturais dos catalisadores obtidos nesse trabalho (BRUNAUER *et al.*, 1938; SMITH *et al.*, 2009).

As isotermas de adsorção de N_2 a 77 K sobre os catalisadores são mostradas na Figura 8 e os demais resultados encontram-se na Tabela 9.

Figura 8 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (77 K) sobre os catalisadores.



A partir da Figura 8 observou-se que as isotermas obtidas apresentam um aumento pouco acentuado no processo de adsorção e histerese na fase de dessorção do N_2 . Esse tipo de comportamento, segundo a classificação da IUPAC, remete às isotermas do tipo IV, as quais indicam que o material possui uma estrutura porosa com uma microporosidade bem desenvolvida, mas também com uma contribuição expressiva de mesoporos.

De acordo com a Tabela 9, a diminuição da área superficial ocorreu da mesma forma que para o volume de poros. Isso ocorre devido à incorporação do Fe na estrutura carbonosa, a qual tende a bloquear os microporos presentes nas amostras. Tal fenômeno foi

também descrito nos trabalhos de Mohedano *et al.* (2014) e Di Luca *et al.* (2015).

Tabela 9 - Resultados da análise BET para os catalisadores.

Catalisador	Área superficial BET (m ² .g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)
1,5 % Fe	307	0,352	46
5,6 % Fe	193	0,259	53

Quanto ao diâmetro médio dos materiais, notou-se a partir da Tabela 9 que ambos podem ser classificados como mesoporosos segundo a classificação da IUPAC (20~500 Å). Além disso, de acordo com Lorenc-Grabowska (2016), a adsorção do Fenol é regida principalmente pelo preenchimento de microporos pela interação da dispersão π - π em poros menores do que o dobro de seu diâmetro molecular (<11,4 Å). Portanto, para um catalisador com o qual pretende-se oxidar o Fenol, uma superfície expressivamente mesoporosa pode diminuir a influência da adsorção e, conseqüentemente, da obstrução dos sítios catalíticos no processo de oxidação.

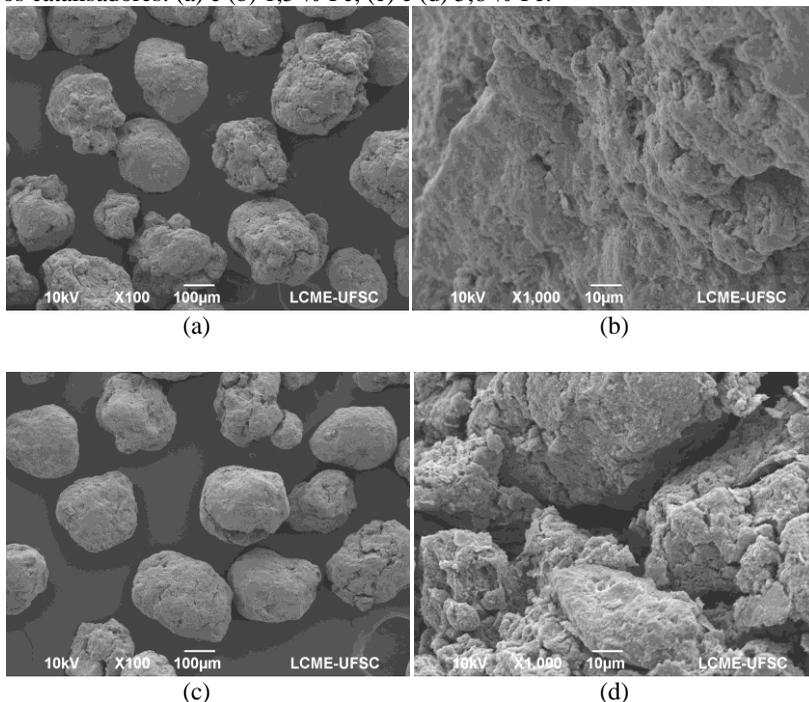
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia Dispersiva de Raios-X

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utiliza feixes de elétrons no lugar dos fótons utilizados na microscopia óptica convencional, o que possibilita, dessa forma, alcançar uma ampliação de 900.000 vezes da amostra, dependendo do material analisado.

A Espectroscopia Dispersiva de raios-X (EDX), por sua vez, relaciona a energia dissipada pelas interações entre o feixe de elétrons e os elementos químicos presentes na amostra possibilitando, dessa forma, identificá-los por meio de suas radiações características.

Portanto, as superfícies dos catalisadores obtidos pelos tratamentos térmicos e de impregnação com FeSO₄ foram caracterizadas por MEV seguido pela análise de EDX. Os resultados estão apresentados nas Figuras 9 e 10 e Tabela 10.

Figura 9 - Imagens obtidas por microscopia de varredura eletrônica (MEV) para os catalisadores: (a) e (b) 1,5 % Fe, (c) e (d) 5,6 % Fe.



A Figura 9 indica que os catalisadores obtidos pelo tratamento térmico e de impregnação apresentam uma superfície irregular e porosa. Ao comparar essas imagens verificou-se que os tratamentos realizados não alteram visualmente a estrutura do material.

A análise de EDX mostrou que a maior quantidade de elementos presentes na superfície do catalisador 1,5 % Fe foram o C (48,6 %), N (3,4 %), O (22,1 %), Mg (0,4 %), Al (14,2 %), Si (8,1 %), P (0,9 %) e Ca (2,3 %). Entretanto, não foi possível detectar a presença de Fe nesse catalisador, o que leva a concluir que esse elemento se encontra majoritariamente no interior do catalisador do que em sua superfície, o que pode influenciar negativamente na formação dos radicais e, conseqüentemente, no processo de oxidação.

Figura 10 - Fotomicrografias e análise de EDX dos catalisadores (a) 1,5 % Fe; (b) 5,6 % Fe

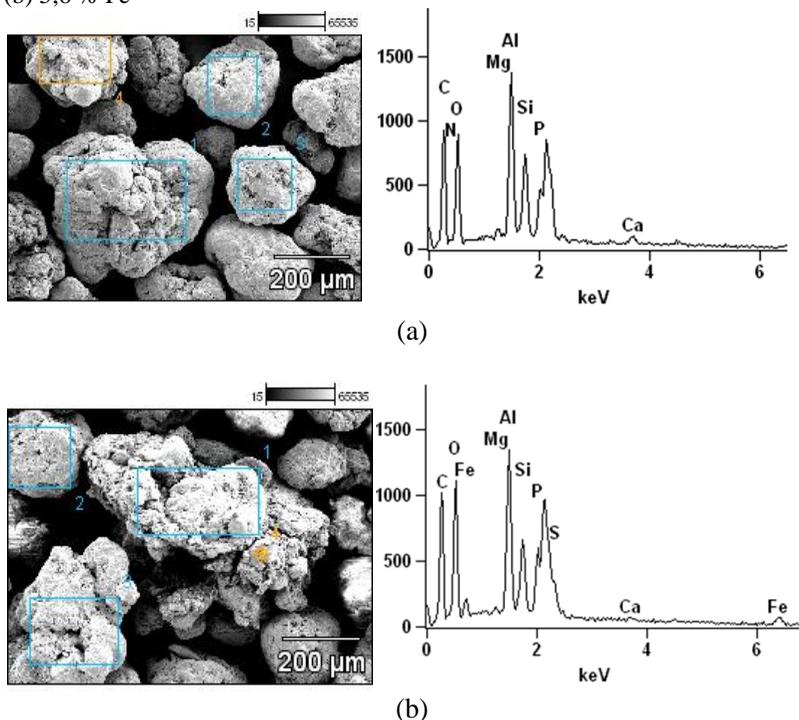


Tabela 10 - Percentual em massa dos elementos químicos detectados pela análise de EDX.

Catalisador	% (m/m)									
	C	N	O	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Fe
1,5 % Fe	48,6	3,4	22,1	0,4	14,2	8,1	0,9	0,0	2,3	0,0
5,6 % Fe	36,4	3,0	15,8	0,4	12,1	6,6	1,0	0,3	1,1	23,3

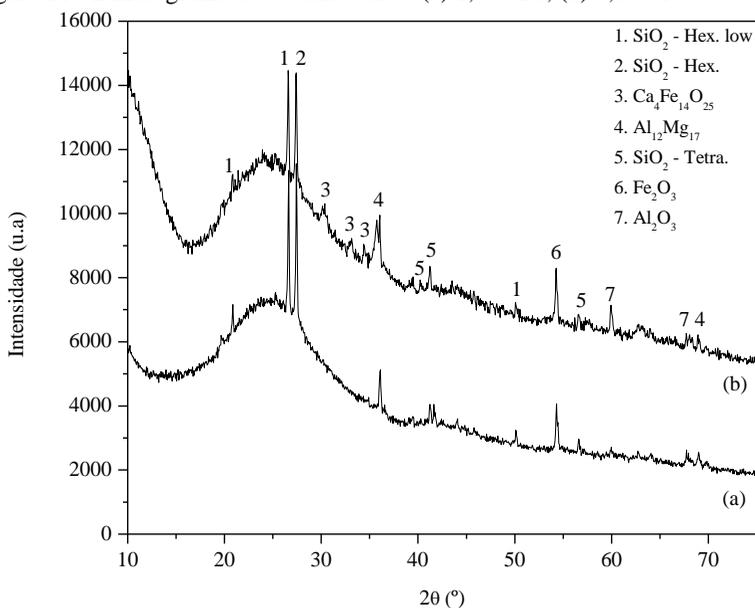
Ademais, para o catalisador 5,6 % Fe verificou-se uma diminuição no teor de C (36,4 %), O (15,8 %), Al (12,1 %) e Si (6,6 %) e Ca (1,1 %); um aumento no teor de S (0,31 %) e Fe (23,3 %); enquanto o teor de N (3,0 %), Mg (0,4 %) e P (1,0 %) permaneceu na mesma faixa. Essas variações, portanto, confirmam que o tratamento realizado no catalisador concentrou o Fe em sua superfície em relação aos outros elementos químicos.

4.3.3 Difração de Raios-X

A Difração de Raios-X (DRX) é uma técnica que utiliza radiações eletromagnéticas na faixa de 1 a 100 Å para avaliar a estrutura cristalina de materiais conforme a difração do feixe incidido sobre eles e, dessa forma, obter informações sobre suas propriedades.

Logo, a análise de DRX foi utilizada para caracterizar a estrutura dos catalisadores 1,5 e 5,6 % Fe e os resultados estão apresentados na Figura 11.

Figura 11 - Difratograma dos catalisadores: (a) 1,5 % Fe; (b) 5,6 % Fe.



O difratograma apresentado na Figura 11 mostra que ambos os catalisadores possuem natureza amorfa com intercalação de estruturas cristalinas, por conta da não linearidade do sinal e pela presença dos picos ao longo da curva de difração.

A partir disso, foi possível identificar as possíveis estruturas formadas no catalisador 1,5 % Fe: os picos em 20,8, 26,6 e 50,2° indicam a presença de quartzo baixo hexagonal (SiO_2 - low) (JCPDS arquivo n.º 010872096); aquele em 27,4° refere-se ao quartzo hexagonal (SiO_2) (JCPDS arquivo n.º 010810066); os picos 36,1 e 68,9° sugerem a presença de uma liga de alumínio-magnésio ($\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$) (JCPDS arquivo

n.º 010731148); já aqueles em 41,3 e 41,7º se referem à keatita (SiO_2 Tetragonal) (JCPDS arquivo n.º 010760912); o pico de difração em 54,3º indica a presença de hematita (Fe_2O_3) (JCPDS arquivo n.º 000021165); e os picos em 59,9 e 67,8º fazem referência à alumina (Al_2O_3) (JCPDS arquivo n.º 010893072).

Para o catalisador 5,6 % Fe, notou-se a presença dos mesmos padrões apresentados pelo catalisador 1,5 % Fe, porém com o acréscimo dos picos em 30,3, 33,1 e 34,3º relativos ao óxido de cálcio e ferro ($\text{Ca}_4\text{Fe}_{14}\text{O}_{25}$) (JCPDS arquivo n.º 000130342) e pela diferença de intensidade nos picos da hematita e dos compostos de alumínio.

A formação de hematita nos catalisadores após o tratamento térmico é favorável, pois de acordo com Nidheesh (2015), esse mineral tem sido comumente aplicado na oxidação de poluentes por possuir alta área superficial além de alta razão de área por volume.

Ademais, os resultados obtidos corroboram com aqueles encontrados por Yuan e Dai (2014), os quais observaram a formação de cristais de Hematita e de Quartzo após o tratamento térmico de lodo de esgoto impregnado com FeSO_4 .

Portanto, foi possível constatar que o tratamento com FeSO_4 não só aumentou a concentração de Fe no catalisador, mas também alterou a formação estrutural dos compostos inorgânicos presentes na matriz carbonosa.

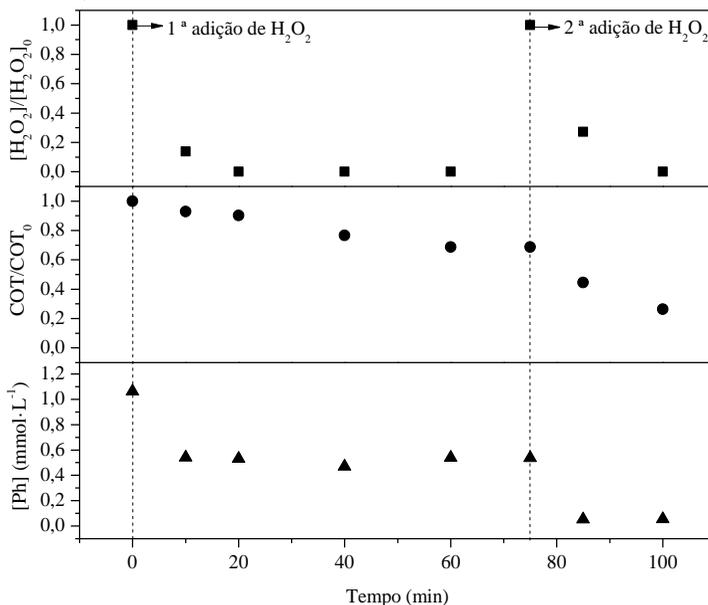
4.4 TESTES PRELIMINARES DA DEGRADAÇÃO DO FENOL

Os testes preliminares tiveram o intuito de averiguar a eficácia da tecnologia empregada. Para tal, realizaram-se testes de degradação do Fenol ao submetê-lo ao processo Fenton heterogêneo em condições de processo baseadas em trabalhos citados por Di Luca *et al.* (2015) utilizando o catalisador que não passou pelo tratamento com FeSO_4 , logo, o 1,5 % Fe. Assim sendo: temperatura de 70 °C, pH inicial 3, concentração inicial de fenol de $1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\sim 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), concentração inicial de H_2O_2 de $14,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\sim 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ estequiométricos) e concentração do catalisador de $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Com a finalidade de diminuir o efeito do Fenton homogêneo durante a cinética de degradação, o catalisador passou por um processo de lavagem ácida a 70 °C, como descrito por Bedia *et al.* (2016), seguido por secagem em estufa a 105 °C. Esse procedimento, além de auxiliar na redução da concentração de Fe lixiviado, não alterou de forma expressiva o teor de Fe do catalisador. Portanto, os resultados obtidos encontram-se na Figura 12.

Ao observar a Figura 12 foi possível notar que após a primeira adição de H_2O_2 no meio reacional, a conversão do fenol alcançou cerca de 50 % logo aos 10 min de processo. Concomitantemente, verificou-se um rápido consumo de H_2O_2 , porém um aumento pouco expressivo na conversão do COT. Isso ocorre devido à resistência dos compostos mais simples à oxidação, tais como os ácidos carboxílicos (BIGDA, 1995).

Figura 12 - Perfil de degradação do fenol, do COT e do consumo de H_2O_2 em um processo Fenton heterogêneo em batelada a 70 °C, pH inicial 3, $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 14,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ do catalisador 1,5 % Fe.

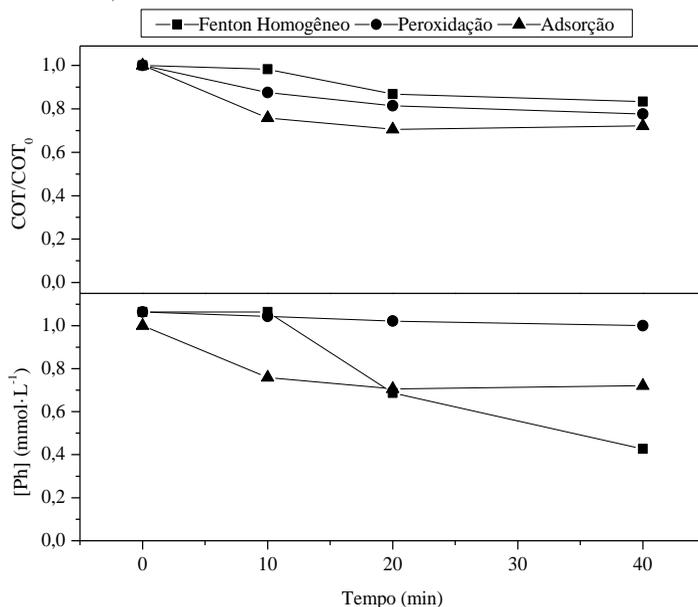


O processo foi mantido nessas condições até 75 min e, em seguida, realizou-se uma segunda adição de $14,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 somente a fim de verificar se o catalisador seria capaz de degradar ainda mais os compostos presentes no meio. Dessa forma, constatou-se que o H_2O_2 foi rapidamente consumido ao longo de 25 min e uma redução de aproximadamente 100 % de fenol e de 70 % de COT foi observado. Vale ressaltar também que o Fe lixiviado do catalisador alcançou concentrações em torno de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, o que pode indicar que o processo tenha ocorrido majoritariamente entre o H_2O_2 e o Fe superficial.

A partir dos resultados obtidos, calculou-se a eficiência do consumo de oxidante ($\eta_{H_2O_2}$), a qual apresentou um valor igual a 42 %, indicando, assim, a necessidade de realizar um estudo de otimização desse parâmetro.

Entretanto, com a finalidade de averiguar se a degradação ocorreu, de fato, da forma esperada, realizaram-se ensaios para verificar o efeito dos processos de adsorção, de peroxidação na ausência de catalisador e de Fenton homogêneo na conversão do fenol, lembrando que, para este último, utilizou-se a mesma concentração do Fe lixiviado no processo heterogêneo ($0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a fim de analisar a reação. Os resultados encontram-se na Figura 13.

Figura 13 - Perfil de degradação do fenol e do COT para os processos de adsorção, de peroxidação na ausência de catalisador e de Fenton homogêneo a $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe. Condições do processo: batelada a $^\circ\text{C}$, pH inicial 3, $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 14,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de do catalisador 1,5 % Fe.



Ao observar a Figura 13 foi possível constatar que, ao longo de 40 min, para o processo Fenton homogêneo, houve uma redução de 60 % da concentração de fenol e de 20 % de COT, consumindo apenas 14 % da concentração inicial de H_2O_2 ($\sim 2,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). No caso da

peroxidação na ausência de catalisador, observou-se uma redução de 6 % da concentração de fenol e de 17 % de COT, consumindo 5 % da concentração inicial de H_2O_2 ($\sim 0,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). Para o processo de adsorção, observou-se uma redução de aproximadamente 30 % na concentração de fenol e na redução do COT indicando, assim, afinidade entre o composto em questão e a superfície do catalisador.

Portanto, a partir dos resultados obtidos, pode-se verificar então que os fenômenos aqui observados podem ocorrer simultaneamente ao processo Fenton heterogêneo. Entretanto, apesar de o fenol não sofrer alterações demasiadamente expressivas nos dez primeiros minutos (~ 50 % de redução de fenol), pode-se confirmar que a via heterogênea possuiu expressiva contribuição para sua degradação.

4.5 INFLUENCIA DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO NA DEGRADAÇÃO DO FENOL POR FENTON HETEROGÊNEO

De acordo com os resultados preliminares, foi avaliada a capacidade de degradação do fenol, por meio de cinéticas de Fenton heterogêneo. A metodologia de superfície de resposta foi utilizada para analisar os parâmetros que influenciam o processo. Para tal, foi proposto um delineamento experimental fatorial fracionário 2^{5-2} , no qual os fatores foram selecionados a partir de dados encontrados na literatura, tais como os descritos por Zazo *et al.* (2006) e Di Luca *et al.* (2015).

Os fatores selecionados foram o pH (X_1), temperatura (X_2), concentração de catalisador (X_3), concentração de peróxido (X_4) e tipo de catalisador (X_5). A Tabela 11 representa os valores dos níveis considerados para cada variável do planejamento.

Um total de 16 ensaios, incluindo réplicas, foram realizados a fim de avaliar o efeito dos fatores nas seguintes variáveis dependentes: percentual de redução de fenol (Ph_R), percentual de redução de COT (COT_R), eficiência do consumo de oxidante ($\eta_{H_2O_2}$), taxa de decomposição inicial de H_2O_2 ($-r_{H_2O_2}$) e concentração de Fe lixiviado ($[Fe]_L$).

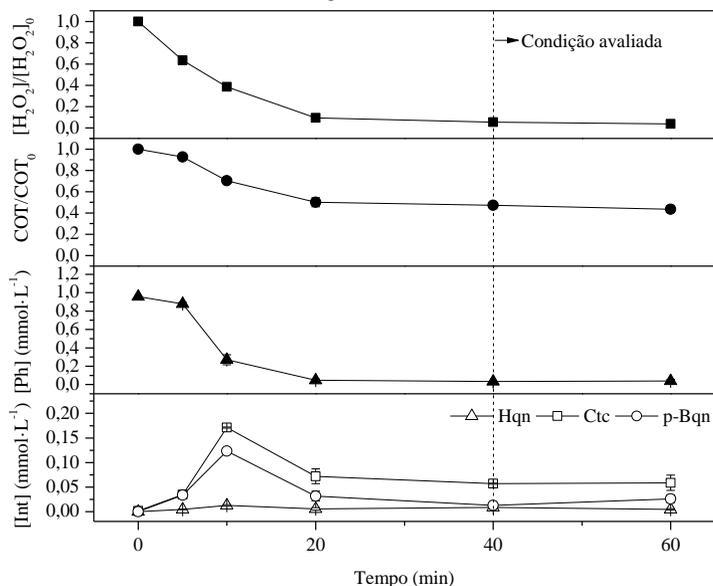
Para analisar os resultados das cinéticas desse planejamento optou-se por avaliar as variáveis dependentes no tempo de 40 min, por conta da diferença do estado estacionário entre as condições estudadas. As curvas cinéticas em questão encontram-se no Apêndice A (Figuras A.21 a A.28) e a Figura 14 ilustra a forma como foram retirados os resultados do planejamento.

Tabela 11 - Parâmetros e níveis experimentais avaliados no planejamento fatorial fracionário das cinéticas de degradação do fenol pelo processo de Fenton heterogêneo.

Fator	Tipo de variável	Código	Níveis	
			-1	1
pH	Quantitativa	X_1	3	7
Temperatura (°C)	Quantitativa	X_2	25	70
Concentração de Catalisador ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Quantitativa	X_3	2	10
Concentração de H_2O_2 ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) ⁴	Quantitativa	X_4	11,8	17,6
Tipo de Catalisador	Qualitativa	X_5	A	B

A - Catalisador 1,5 % Fe; B - Catalisador 5,6 % Fe.

Figura 14 - Exemplo da obtenção dos dados de um ponto do planejamento no perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 3, X_2 - 70 °C, X_3 - 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, X_4 - 11,8 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, X_5 - catalisador 5,6 % Fe. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



⁴ As concentrações de H_2O_2 utilizadas correspondem a 80 e 120 % da concentração estequiométrica para a degradação de 1,06 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol.

Diante do exposto, a matriz experimental e as respostas em termos do percentual de redução de fenol (Ph_R), percentual de redução de COT (COT_R), eficiência do consumo de oxidante ($\eta_{H_2O_2}$), taxa de decomposição inicial de H_2O_2 ($-r_{H_2O_2}$) e concentração de Fe lixiviado ($[Fe]_L$), incluindo repetições, são apresentadas na Tabela 12 .

Tabela 12 - Matriz experimental e resultados referentes ao percentual de redução de fenol (Ph_R), percentual de redução de COT (COT_R), eficiência do consumo de oxidante ($\eta_{H_2O_2}$), taxa de decomposição inicial de H_2O_2 ($-r_{H_2O_2}$) e concentração de Fe lixiviado ($[Fe]_L$).

Ensaio	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	Ph_R (%)	COT_R (%)	$\eta_{H_2O_2}$ (%)	$-r_{H_2O_2}^\dagger$	$[Fe]_L$ ($mg \cdot L^{-1}$)
1	-	-	-	+	+	5,2	3,5	5,4	0,28	0,66
2	+	-	-	-	-	9,6	8,1	16,8	0,15	0,23
3	-	+	-	-	+	96,4	54,5	72,3	0,69	1,69
4	+	+	-	+	-	9,0	8,2	8,5	0,63	0,42
5	-	-	+	+	-	44,1	31,7	27,0	1,84	0,39
6	+	-	+	-	+	30,4	24,6	32,0	1,11	0,57
7	-	+	+	-	-	36,4	33,1	41,4	4,47	0,44
8	+	+	+	+	+	30,6	30,8	38,5	7,86	0,82
9	-	-	-	+	+	4,9	5,1	7,7	0,22	0,73
10	+	-	-	-	-	0,3	7,3	15,3	0,17	0,37
11	-	+	-	-	+	96,6	51,3	67,5	0,73	2,38
12	+	+	-	+	-	24,9	8,7	8,0	0,67	0,41
13	-	-	+	+	-	36,8	32,4	28,0	1,57	0,45
14	+	-	+	-	+	38,7	24,9	32,6	1,05	0,55
15	-	+	+	-	-	32,6	30,4	38,0	3,92	0,49
16	+	+	+	+	+	30,4	29,8	37,2	7,92	1,77

† ($mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$)

Numa primeira análise, foi possível constatar que foram obtidos percentuais de redução de fenol em até 96 % além da redução do COT em cerca de 50 % com uma eficiência do consumo de oxidante de 70 %, o que evidencia a capacidade do processo de oxidação nas condições estudadas.

Em contrapartida, verificou-se também que, em algumas situações, há uma expressiva taxa de decomposição de H_2O_2 acompanhadas por baixas reduções de fenol e de COT (Ensaio 7, 8, 15 e 16). Isso indica uma decomposição ineficiente de H_2O_2 que pode ser explicada de duas formas, segundo Rey *et al.* (2009): primeiro devido à

alta taxa de decomposição do agente oxidante em O_2 não-reativo nas condições de operação e, segundo, devido a rápida formação dos radicais HO^\bullet no estágio inicial da reação favorecendo, dessa forma, as reações de terminação.

Além disso, é sabido que os carvões ativados, de um modo geral, promovem a decomposição do H_2O_2 , quando esse reage com estruturas nas quais há grupos de oxigênio ou valências não-saturadas de outros grupos funcionais, sítios carregados com elétrons ou sítios básicos (KHALIL; GIRGIS; TAWFIK, 2001; OLIVEIRA *et al.*, 2004; REY *et al.*, 2009).

Portanto, partindo do estudo estatístico a seguir, faz-se necessário identificar quais fatores influenciam a taxa de decomposição do H_2O_2 de modo que o agente oxidante aja eficientemente na degradação dos compostos em questão.

Quanto a concentração de Fe lixiviado, verificou-se que os ensaios 3 e 11 (réplicas) indicaram uma lixiviação superior às demais, apesar da maior eficiência na oxidação do fenol. Essa lixiviação permite que o processo deixe de ser majoritariamente heterogêneo. Di Luca *et al.* (2015) comenta que certas condições do efluente, tais como a alta concentração de poluentes, forçam o catalisador a operar em pH ácidos (entre 2 e 3) durante a reação, promovendo, dessa forma, a solubilização do Fe para fase líquida. Entretanto, as concentrações de Fe não ultrapassam os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 375/2005 para águas doces de classe 3 ($[Fe] < 5,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Da análise estatística do planejamento experimental proposto foram obtidos modelos de regressão, dos quais calcularam-se os efeitos dos fatores em função das variáveis dependentes e a análise de variância (ANOVA). Os resultados da ANOVA encontram-se nas Tabelas B.4 a B.8 do Apêndice B.

Por meio da ANOVA, foi possível constatar que os modelos utilizados indicaram que em todos os casos obteve-se falta de ajuste e coeficiente de determinação baixo ($< 0,900$). Isso se deve ao fato de ter-se proposto um planejamento fatorial fracionado com fator qualitativo, pois, dessa forma, os modelos obtidos representam somente planos, o que dificilmente explicaria a complexidade do processo de oxidação. Entretanto, esse planejamento vem com o objetivo de analisar quais fatores exercem influência significativa no processo, de modo a afinar seus níveis para o estudo de otimização.

Para a análise dos efeitos dos fatores, os Diagramas de Pareto da redução de fenol e de COT, da eficiência do consumo de oxidante, da

taxa de decomposição inicial de H_2O_2 e da concentração de Fe lixiviado são apresentados nas Figuras 15 a 19.

Figura 15 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial fracionário 2^{5-2} para a redução de fenol (Ph_R). Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador, (X_4) Concentração de H_2O_2 , (X_5) Tipo de catalisador.

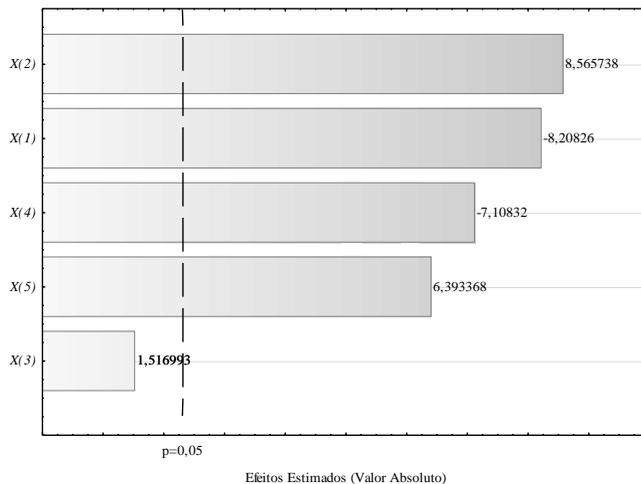


Figura 16 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial fracionário 2^{5-2} para a redução de COT (COT_R). Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador, (X_4) Concentração de H_2O_2 , (X_5) Tipo de catalisador.

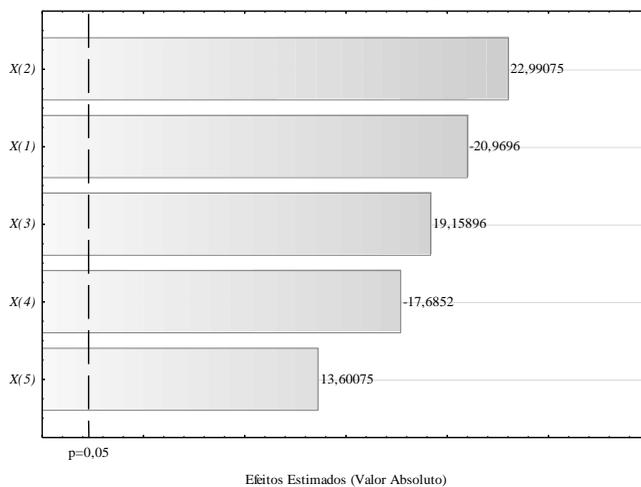


Figura 17 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial fracionário 2^{5-2} para a eficiência do consumo de H_2O_2 ($\eta_{H_2O_2}$). Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador, (X_4) Concentração de H_2O_2 , (X_5) Tipo de catalisador.

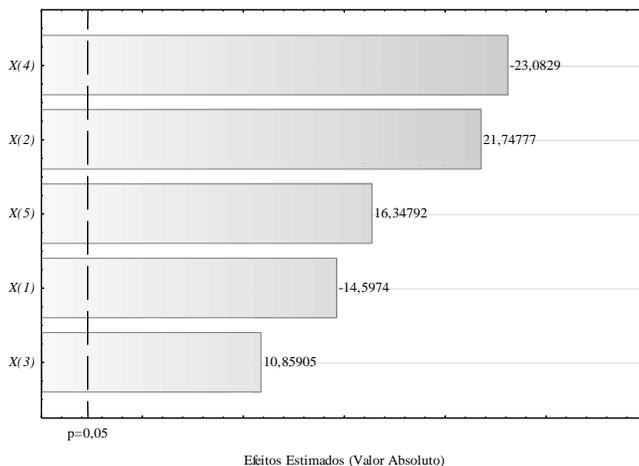


Figura 18 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial fracionário 2^{5-2} para a taxa de decomposição inicial de H_2O_2 ($-r_{H_2O_2}$). Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador, (X_4) Concentração de H_2O_2 , (X_5) Tipo de catalisador.

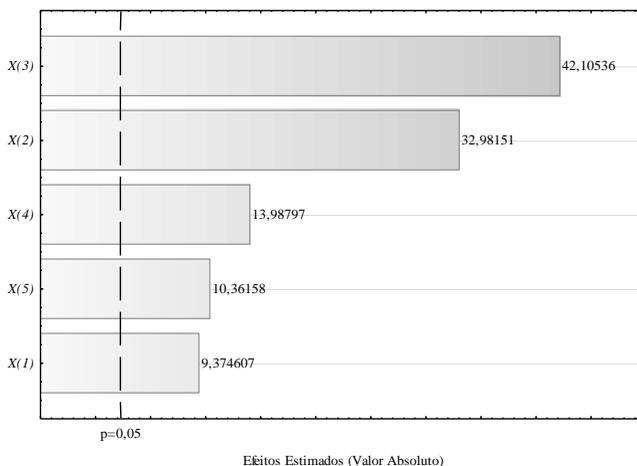
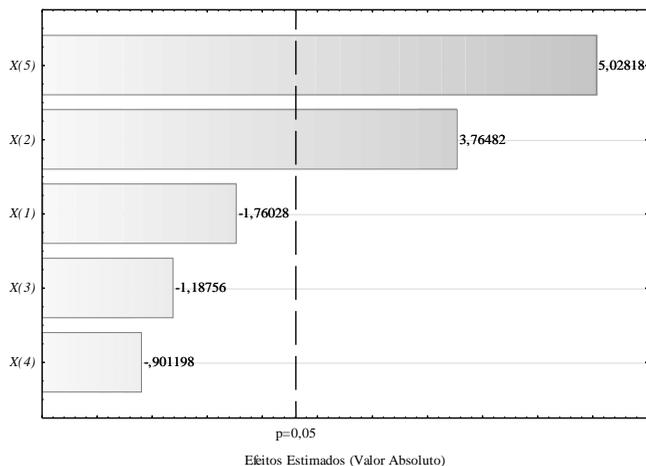


Figura 19 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial fracionário 2^{5-2} para a concentração de Fe lixiviado ($[Fe]_L$). Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador, (X_4) Concentração de H_2O_2 , (X_5) Tipo de catalisador.



Os efeitos principais dos fatores considerados foram avaliados pelo teste t de *Student* a um nível de confiança de 95 %, no qual, quanto mais expressivo for o valor de t, menor o valor de p e, conseqüentemente, mais significativo é o fator correspondente.

Ao analisar as Figuras 15 a 19, pode-se constatar que o pH exerceu influência significativa ($p < 0,05$) sobre todos os parâmetros exceto sobre a concentração de Fe lixiviado, sendo esse efeito negativo para a redução de fenol, redução de COT e para a eficiência do consumo de oxidante, e positivo para a taxa de decomposição inicial de H_2O_2 . Isto significa que ao realizar o processo de oxidação em pH 7 observou-se menor redução de fenol e de COT, menor eficiência de consumo de H_2O_2 e maior taxa de decomposição inicial de H_2O_2 independente dos valores dos outros fatores associados. Portanto, como o processo mostrou-se mais favorável em pH ácidos, tanto pela eficiência do processo quanto pelo consumo adequado do oxidante, optou-se por estreitar o intervalo desse fator entre 3 e 5 nos ensaios de otimização do processo.

A temperatura apresentou influência significativa para todos os parâmetros analisados ($p < 0,05$), sendo esse efeito positivo em todas as condições. Logo, ao deslocar a temperatura para o nível superior, dentro do intervalo analisado (25 a 70 °C), observou-se maior redução de fenol

e de COT, maior eficiência do consumo de oxidante, maior taxa de decomposição inicial de H_2O_2 e maior concentração de Fe lixiviado. Entretanto, o incremento para esses dois últimos parâmetros necessita ser melhor investigado, pois estão diretamente relacionados com a eficiência da decomposição do peróxido e com o desencadeamento das reações de Fenton homogêneo. Portanto, como o processo se mostrou mais eficiente com o aumento da temperatura, porém com maior perda de H_2O_2 e lixiviação de Fe, optou-se por restringir o seu intervalo do planejamento entre 40 e 60 °C no estudo de otimização.

Quanto à concentração do catalisador, observou-se influência significativa para a redução de COT, eficiência do consumo de H_2O_2 e taxa de degradação inicial de H_2O_2 ($p < 0,05$), sendo todos esses efeitos positivos. Logo, ao aumentar a concentração de catalisador, dentro do intervalo de estudo (2 a 10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), teve-se maior redução de COT e eficiência de consumo de H_2O_2 , porém uma elevada taxa de degradação inicial do H_2O_2 . Por conta disso, houve a necessidade de ajustar o intervalo de concentração do catalisador entre 1 e 3 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, para os estudos posteriores.

No que se refere à concentração de H_2O_2 , observou-se influência significativa para todos os parâmetros, exceto para a concentração de Fe lixiviado, sendo esses efeitos negativos para a redução de Fenol e de COT e para a eficiência do consumo de H_2O_2 , e positivo para a taxa de decomposição inicial de H_2O_2 . Assim, com o aumento da concentração de H_2O_2 , dentro do intervalo de estudo (11,8 a 17,6 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), observou-se queda na redução de fenol e de COT, baixa eficiência do consumo de oxidante e alta taxa de decomposição inicial de H_2O_2 . Por conta de todos os parâmetros terem apresentado respostas desfavoráveis para o acréscimo da concentração de H_2O_2 na oxidação do fenol optou-se, portanto, em fixar a concentração de H_2O_2 no seu nível inferior, que corresponde a 11,8 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ou 80 % da proporção estequiométrica.

Por fim, quanto ao tipo do catalisador, observou-se influência significativa para todos os parâmetros analisados, sendo todos os efeitos positivos. Isso implica que ao utilizar o catalisador 5,6 % Fe (nível positivo) obtém-se maior redução de fenol e de COT, maior eficiência do consumo de H_2O_2 , maior taxa de degradação inicial de H_2O_2 e maior concentração de Fe lixiviado. Assim, para os testes posteriores optou-se por utilizar o catalisador 5,6 % Fe, pois apesar de apresentar maior lixiviação de Fe ($2,0 \pm 0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), foi o catalisador que mostrou ser mais eficiente dentre as condições estudadas.

4.6 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO

Ao manter fixa a concentração de H_2O_2 e o tipo de catalisador, de acordo com o planejamento fracionário, aplicou-se novamente uma metodologia de superfície de resposta, porém, dessa vez, com a finalidade de encontrar um ponto ótimo do processo. Para tal, foi proposto um delineamento experimental fatorial completo 2^3 com os seguintes fatores: pH (X_1), temperatura (X_2), concentração de catalisador (X_3). A Tabela 13 representa os valores dos níveis considerados.

Um total de 18 ensaios, incluindo réplicas e pontos centrais, foram realizados a fim de avaliar o efeito dos fatores nas seguintes variáveis dependentes: percentual de redução de fenol (Ph_R), percentual de redução de COT (COT_R), eficiência do consumo de oxidante ($\eta_{H_2O_2}$), taxa de decomposição inicial de H_2O_2 ($-r_{H_2O_2}$) e concentração de Fe lixiviado ($[Fe]_L$).

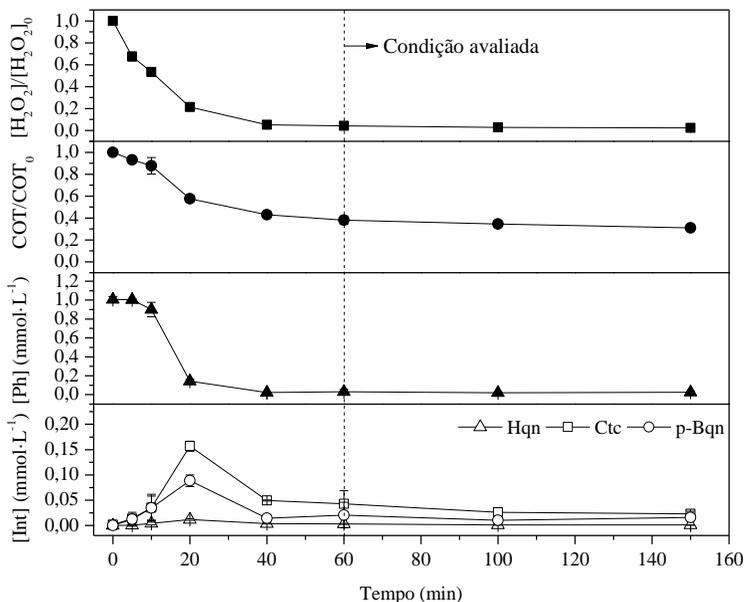
Para analisar os resultados das cinéticas desse planejamento optou-se por avaliar as variáveis dependentes no tempo de 60 min, por conta da diferença do estado estacionário entre as condições estudadas. As curvas cinéticas em questão encontram-se no Apêndice A (Figuras A.29 a A.37) e a Figura 20 ilustra a forma como foram retirados os resultados do planejamento.

Diante do exposto, a matriz experimental e as respostas em termos do percentual de redução de fenol (Ph_R), percentual de redução de COT (COT_R), eficiência do consumo de oxidante ($\eta_{H_2O_2}$), taxa de decomposição inicial de H_2O_2 ($-r_{H_2O_2}$) e concentração de Fe lixiviado ($[Fe]_L$), incluindo repetições, são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 13 - Parâmetros e níveis experimentais avaliados no planejamento fatorial completo das cinéticas de degradação do fenol pelo processo de Fenton heterogêneo.

Fator	Tipo de variável	Código	Níveis		
			-1	0	1
pH	Quantitativa	X_1	3	4	5
Temperatura (°C)	Quantitativa	X_2	40	50	60
Concentração de Catalisador ($g \cdot L^{-1}$)	Quantitativa	X_3	1	2	3

Figura 20 - Exemplo da obtenção dos dados de um ponto do planejamento no perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 3, X_2 - 60 °C, X_3 - 3 g·L⁻¹. Condições iniciais: $[Ph]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $COT_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, catalisador 5,6 % Fe.



Ao observar a Tabela 14 os resultados se apresentaram mais consistentes em relação àqueles do planejamento anterior, pois em alguns ensaios obteve-se a quase completa degradação do fenol com expressiva redução do COT e satisfatória eficiência do consumo de oxidante. Isso indica que nas condições experimentais selecionadas, o processo encontra-se próximo de uma zona ótima.

Quanto a taxa de decomposição inicial de H_2O_2 verificaram-se valores inferiores àqueles obtidos no planejamento anterior. Isso indica que os níveis dos fatores selecionados diminuíram a taxa de decomposição do H_2O_2 que, aliada a outras condições de processo, podem favorecer as reações de oxidação, em vez das de terminação.

No que se refere à concentração de Fe lixiviado, podem-se observar valores da mesma magnitude em relação às condições anteriores (entre 0,3 a 2 mg·L⁻¹) indicando que as condições de processo

não alteram expressivamente a quantidade de Fe que se desprende do catalisador.

Tabela 14 - Matriz experimental e resultados referentes ao percentual de redução de fenol (Ph_R), percentual de redução de COT (COT_R), eficiência do consumo de oxidante ($\eta_{H_2O_2}$), taxa de decomposição inicial de H_2O_2 ($-r_{H_2O_2}$) e concentração de Fe lixiviado ($[Fe]_L$).

Ensaio	X_1	X_2	X_3	Ph_R (%)	COT_R (%)	$\eta_{H_2O_2}$ (%)	$-r_{H_2O_2}^\dagger$	$[Fe]_L$ ($mg \cdot L^{-1}$)
1	-	-	-	74,2	24,4	39,5	0,19	1,73
2	+	-	-	10,5	6,6	10,4	0,16	0,32
3	-	+	-	99,7	51,6	67,0	0,48	2,18
4	+	+	-	74,2	28,6	40,1	0,22	1,32
5	-	-	+	71,9	34,4	44,5	0,39	1,19
6	+	-	+	16,2	13,5	17,9	0,36	0,46
7	-	+	+	97,6	65,6	84,4	0,85	2,13
8	+	+	+	40,7	29,3	37,2	0,56	0,64
9	0	0	0	66,5	30,4	42,6	0,24	0,94
10	-	-	-	75,5	24,7	42,1	0,14	1,41
11	+	-	-	3,9	7,6	12,3	0,14	0,34
12	-	+	-	99,1	50,2	64,7	0,48	2,22
13	+	+	-	65,5	23,9	35,4	0,21	1,03
14	-	-	+	76,2	35,6	47,3	0,32	1,31
15	+	-	+	13,0	9,2	12,1	0,39	0,40
16	-	+	+	98,8	65,6	83,9	0,76	2,09
17	+	+	+	44,0	32,5	41,4	0,61	0,76
18	0	0	0	78,9	36,8	50,6	0,27	1,00

† ($mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$)

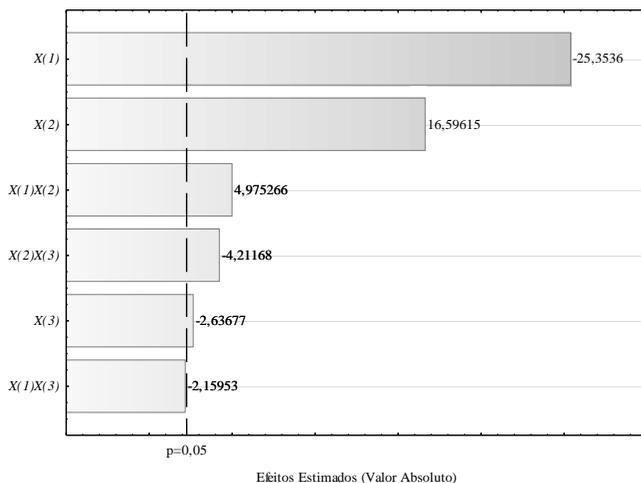
Da análise estatística do planejamento experimental proposto foram obtidos modelos de regressão, dos quais calcularam-se os efeitos dos fatores em função das variáveis dependentes e a análise de variância (ANOVA). Os resultados da ANOVA encontram-se nas Tabelas B.9 a B.13 do Apêndice B.

Os modelos utilizados e os resultados apresentados pela ANOVA indicaram coeficientes de determinação aceitáveis ($> 0,900$). Entretanto, todos os modelos, exceto o de redução de COT apresentaram falta de ajuste. Isso significa que apesar desses modelos descreverem bem o comportamento do processo, esses não se ajustaram adequadamente aos dados experimentais. Logo, as superfícies de resposta obtidas podem

indicar a sua dinâmica, porém são pouco capazes de prever os resultados com confiabilidade.

Para a análise dos efeitos dos fatores, os Diagramas de Pareto da redução de fenol e de COT, da eficiência do consumo de oxidante, da taxa de decomposição inicial de H_2O_2 e da concentração de Fe lixiviado são apresentados nas Figuras 21, 23, 25, 27 e 28.

Figura 21 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2^3 para a redução de fenol (Ph_R). Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador.



Da mesma forma que no planejamento anterior, os efeitos principais dos fatores considerados foram avaliados pelo teste t de *Student* a um nível de confiança de 95 %, no qual, quanto mais expressivo for o valor de t, menor o valor de p e, conseqüentemente, mais significativo é o fator correspondente.

A partir da Figura 21, foi possível constatar que, para a redução de fenol, os efeitos primários como o pH e a temperatura exerceram influência significativa ($p < 0,05$), enquanto a concentração de catalisador indicou influência marginalmente significativa ($p \sim 0,05$), sendo esses efeitos negativos para o pH e para a concentração do catalisador, e positivo para a temperatura. Logo, ao trabalhar com pH 3, temperatura de 60 °C e concentração de catalisador a $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ obtém-se maior redução de fenol, conforme ilustra Figura 22. Quanto aos efeitos secundários observou-se, dentre os significativos, a sinergia entre o pH com a temperatura (X_1X_2) e o antagonismo entre a temperatura com a

concentração do catalisador (X_2X_3), porém esses termos possuem menor efeito quando comparados com os efeitos principais de pH e temperatura, ao analisar os valores de p .

Figura 22 - Superfície de contorno para o percentual de redução de fenol (Ph_R (%)) a pH 3, $[H_2O_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e catalisador 5,6 % Fe.

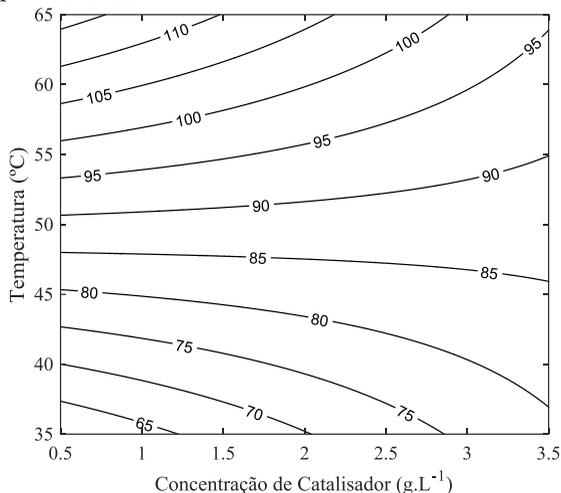
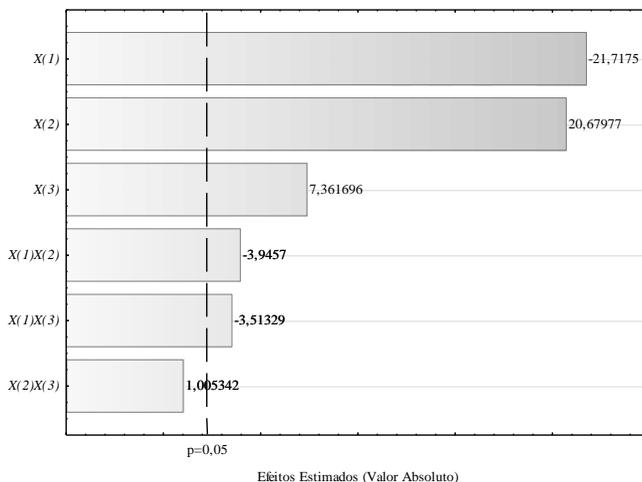


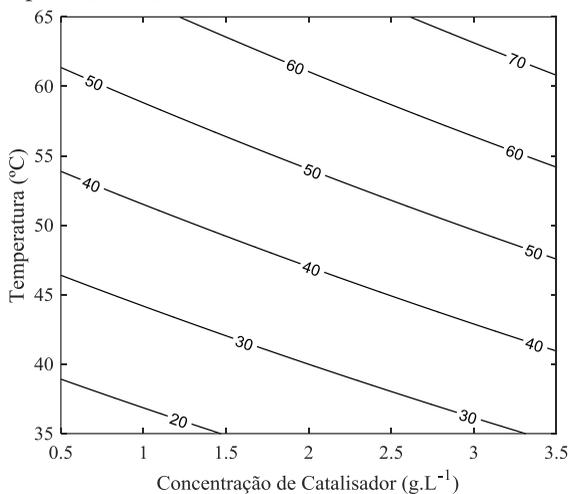
Figura 23 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2^3 para a redução de COT (COT_R). Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador.



Para a redução de COT, de acordo com a Figura 23, todos os efeitos primários apresentaram influência significativa ($p < 0,05$), sendo esses negativos para o pH e positivos para a temperatura e concentração de catalisador. Vale ressaltar que o efeito do pH e da temperatura possui maior peso do que da concentração de catalisador, ao comparar os valores de p . Isso indica que ao variar a quantidade de catalisador no sistema observou-se uma menor variação na redução de COT em relação aos outros fatores, conforme ilustrado na Figura 24. Apesar disso, a concentração de $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ apresentou resultados ligeiramente expressivos.

Quanto aos efeitos secundários verificou-se, dentre os significativos, o antagonismo entre o pH com a temperatura (X_1X_2) e pH com a concentração do catalisador (X_1X_3), porém esses efeitos possuem menor significância ao compará-los com os efeitos principais, conforme indicam os valores de p .

Figura 24 - Superfície de contorno para o percentual de redução de COT (COT_R (%)) a pH 3, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e catalisador 5,6 % Fe.



No que se refere à eficiência do consumo de H_2O_2 , de acordo com a Figura 25, todos os efeitos primários apresentaram influência significativa ($p < 0,05$), esses negativos para o pH e positivos para a temperatura e concentração de catalisador. Da mesma forma que para a redução de COT, os efeitos do pH e da temperatura apresentaram maior efeito em relação à concentração de catalisador. Mesmo assim, ao aumentar a concentração do catalisador observou-se um aumento em

cerca de 10 % na eficiência de consumo do oxidante, conforme ilustrado pela Figura 26.

Figura 25 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2^3 para a eficiência do consumo de H_2O_2 ($\eta_{H_2O_2}$). Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador.

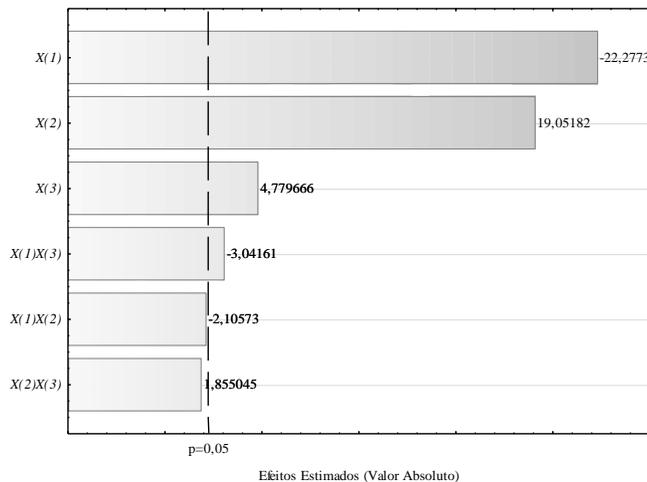
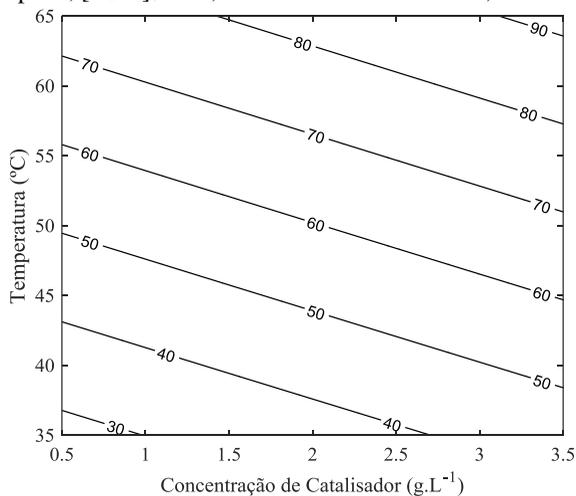
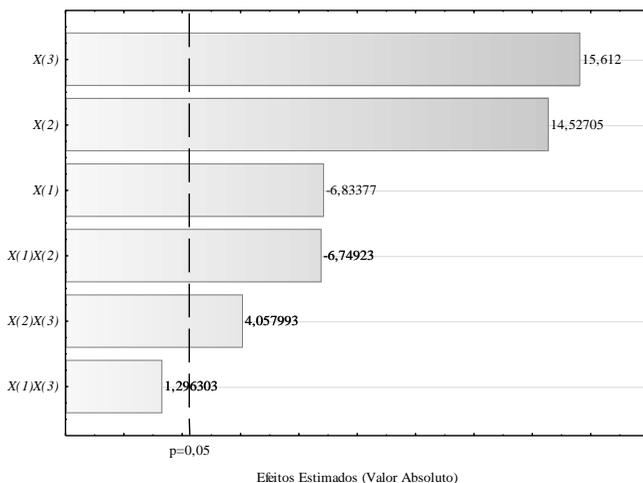


Figura 26 - Superfície de contorno para a eficiência do consumo de H_2O_2 ($\eta_{H_2O_2}$ (%)) a pH 3, $[H_2O_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e catalisador 5,6 % Fe.



Quanto aos efeitos secundários verificou-se que todos indicaram influência marginalmente significativa ($p \sim 0,05$), sendo antagonísticos o efeito do pH com a temperatura (X_1X_2) e do pH com a concentração do catalisador (X_1X_3), e sinérgico o efeito da temperatura com a concentração do catalisador (X_2X_3). Entretanto, esses efeitos possuem menor peso comparados com os efeitos principais, o que pouco influencia na variação do parâmetro analisado.

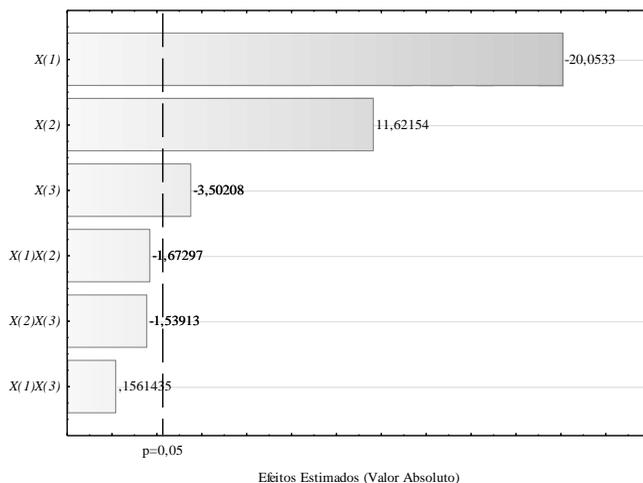
Figura 27 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2^3 para a taxa de decomposição inicial de H_2O_2 ($-r_{H_2O_2}$). Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador.



No que se refere à taxa de decomposição inicial de H_2O_2 , de acordo com a Figura 27, todos os efeitos principais apresentaram influência significativa ($p < 0,05$), sendo positivos para a temperatura e para a concentração de catalisador, e negativos para o pH. Logo, ao trabalhar com pH 3, temperatura $60\text{ }^\circ\text{C}$ e $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalisador, observou-se maior taxa de decomposição inicial de H_2O_2 . Entretanto, ao comparar essas taxas com a eficiência do consumo do oxidante, nas condições dos Ensaios 7 e 16 (Tabela 14), notou-se que $84,2 \pm 0,3\%$ do H_2O_2 foi utilizado para as reações de oxidação numa taxa inicial de $0,81 \pm 0,06\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. Este resultado é um indicativo que a velocidade em que o peróxido se decompõe está convergindo para um valor ótimo, dentro das condições consideradas. Quanto aos efeitos secundários, verificou-se que o pH com a temperatura (X_1X_2) e a temperatura com a concentração do catalisador (X_2X_3) exercem

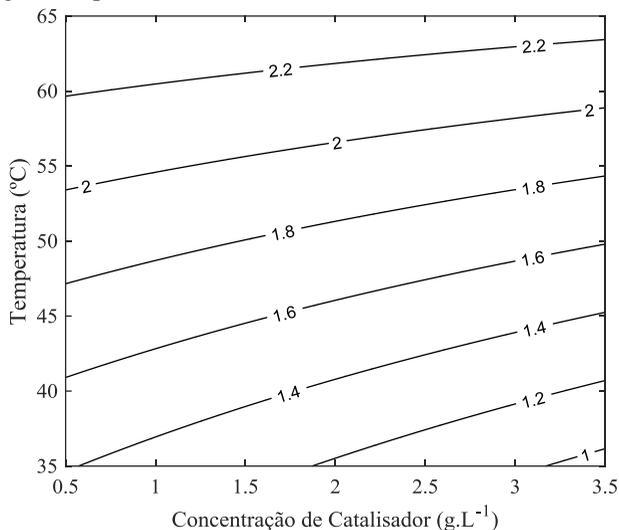
influência significativa na taxa de decomposição ($p < 0,05$), sendo o primeiro um efeito antagônico e o segundo sinérgico. Isso indica que ao trabalhar com o pH e a temperatura em conjunto tende-se a diminuir a taxa de decomposição, enquanto a temperatura com a concentração do catalisador tende a aumentá-la. Logo, pode-se compreender que esses efeitos são imprescindíveis para controlar a seletividade da formação dos radicais HO^\bullet .

Figura 28 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2^3 para a concentração de Fe lixiviado ($[\text{Fe}]_L$). Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador.



Ao observar a Figura 28, os efeitos principais que apresentaram influência significativa na concentração de Fe lixiviado foram o pH, a temperatura e a concentração do catalisador ($p < 0,05$), sendo esse último pouco significativo ($p \sim 0,05$). O pH e a concentração de catalisador possuem efeitos negativos enquanto a temperatura exerce efeito positivo. Isso significa que ao trabalhar em pH 3, temperatura $60\text{ }^\circ\text{C}$ e concentração de catalisador a $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ verificou-se maior quantidade de Fe lixiviado na fase líquida. Entretanto, mesmo sendo pouco significativa, a variação da concentração do catalisador causa diferença na lixiviação do Fe, como pode ser visto na Figura 29.

Figura 29 - Superfície de contorno para a concentração de Fe lixiviado ($[Fe]_L$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)) a pH 3, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e catalisador 5,6 % Fe.



Em suma, a partir dos resultados obtidos, da discussão realizada e do teste de desejabilidade, constatou-se que os fatores otimizados para a degradação de $1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol pelo processo Fenton heterogêneo foram: pH 3, temperatura $60 \text{ }^\circ\text{C}$, concentração do catalisador 5,6 % Fe a $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e concentração de H_2O_2 a $11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

4.6.1 Influência das condições do processo na formação dos intermediários

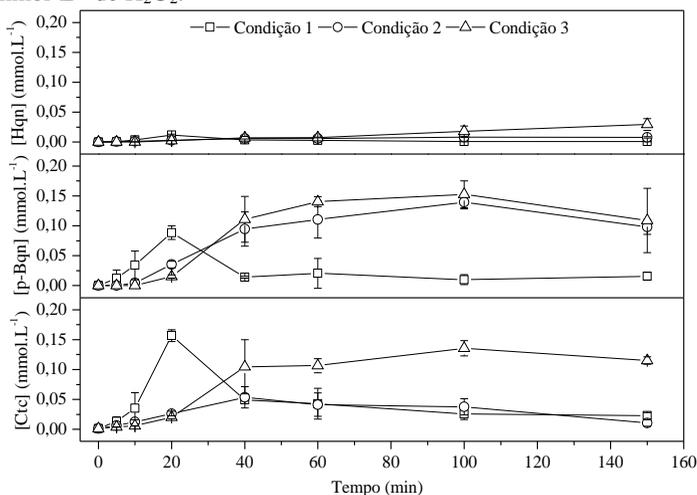
Ao longo da avaliação da otimização do processo percebeu-se que o perfil de formação e consumo dos intermediários de reação apresentava diferença conforme os fatores de processo empregados. Para tal, foram separadas 3 das 9 condições do planejamento experimental (Figuras A.35, A.36 e A.37 do Apêndice A) e, a partir delas, verificou-se como ocorreram tais mudanças, conforme ilustra a Figura 30.

Ao observar a Figura 30, para a hidroquinona, verificaram-se baixas concentrações ao longo dos ensaios. Isso provavelmente se deve porque o composto é rapidamente oxidado assim que se forma.

Ademais, comparando esse resultado com os mecanismos de degradação do fenol apresentados no item 2.6.4 pode-se constatar que,

independente das condições de processo, a molécula de hidroquinona tem seus átomos de hidrogênio facilmente abstraídos resultando na formação da p-benzoquinona.

Figura 30 - Perfil da concentração de hidroquinona (*Hqn*), p-benzoquinona (*p-Bqn*) e catecol (*Ctc*), em diferentes condições de processo. **Condição 1:** pH 3, Temperatura 60 °C, 3 g·L⁻¹ de catalisador, 11,8 mmol·L⁻¹ de H₂O₂; **Condição 2:** pH 4, Temperatura 50 °C, 2 g·L⁻¹ de catalisador, 11,8 mmol·L⁻¹ de H₂O₂; **Condição 3:** pH 5, Temperatura 60 °C, 3 g·L⁻¹ de catalisador, 11,8 mmol·L⁻¹ de H₂O₂.



Para a p-benzoquinona, notou-se que somente na condição 1 obteve-se uma degradação adequada do composto. Nela observou-se um pico de concentração em 20 min seguido por acentuado decréscimo até 40 min e menor taxa de degradação até atingir o fim da reação. Para as condições 2 e 3, observou-se que as duas apresentam um comportamento similar. Nelas verificou-se um aumento gradual da concentração do composto até 40 min seguido por alterações pouco expressivas de concentração até os 150 min de reação.

Comparando esses resultados com os mecanismos de degradação do fenol pode-se constatar que, conforme as condições de processo empregadas, a taxa de formação do composto em questão tende a ser maior do que sua taxa de degradação. Assim, pode-se supor que as reações de clivagem desse anel aromático exigem condições operacionais mais restritas.

Para o catecol, pode-se constatar que com a mudança das condições de processo observou-se uma alteração na formação e degradação do composto. Na condição 1, verificou-se um pico de concentração em 20 min seguido por um acentuado decréscimo até 40 min e uma degradação lenta que segue até o fim da reação. Para a condição 2, notou-se uma lenta formação de catecol com um pico de concentração em 40 min, porém este com valor 3 vezes menor do que aquele da condição 1. Após isso, uma lenta degradação do composto foi observada até atingir 150 min de reação. Na condição 3, observou-se um aumento da concentração até 40 min, a qual alcançou cerca de 2/3 do valor máximo obtido pela condição 1, seguido por alterações pouco expressivas até 150 min.

Comparando esses resultados com o mecanismo de degradação do fenol, pode-se constatar que ao alterar as condições de processo, a taxa de formação do composto tende a ser maior que sua taxa de degradação. Além disso, tem-se que a reação de abstração do hidrogênio do catecol tende a ser mais lenta quando comparada com a da hidroquinona indicando, dessa forma, que a conformação molecular pode influenciar nas reações de oxidação.

Portanto, a partir dos resultados apresentados e da discussão realizada, foi possível constatar que as condições de processo podem alterar a seletividade das reações durante a oxidação do fenol por Fenton heterogêneo, onde o pH, a temperatura e a concentração do catalisador alteram a velocidade de formação e de degradação dos compostos intermediários.

4.7 ASPECTOS DA CONDIÇÃO ÓTIMA DO PROCESSO

Dentro das condições ótimas citadas no item 4.6 os seguintes resultados foram obtidos ao longo de 150 min de reação: 98,2±0,8 % de redução de fenol, 68,2±0,0 % de redução de COT, 88,2±0,4 % de eficiência do consumo de H₂O₂, 0,81±0,05 mmol·L⁻¹·min⁻¹ de taxa de decomposição inicial de H₂O₂ e 2,11±0,03 mg·L⁻¹ de concentração de Fe lixiviado (1,25±0,04 % do Fe total do catalisador).

O percentual de redução de fenol e de COT corroboram com aqueles obtidos por Mohedano *et al.* (2014) ao degradar 100 mg·L⁻¹ de fenol com 0,5 g·L⁻¹ de um catalisador de lodo de esgoto tratado com FeCl₃: 100 % de redução de fenol e 64 % de redução de COT após 240 min de processo. Além disso, Rey *et al.* (2009) e Zazo *et al.* (2006) relatam a conversão completa de fenol e a redução de COT próximo a 85 % ao utilizar catalisadores de Fe suportado em carvão ativado.

Porém, essas eficiências de redução são parcialmente devidas à alta capacidade de adsorção desses catalisadores. Portanto, diante do exposto, o processo de oxidação ainda pode ser melhorado, pois esses trabalhos relatam a presença de H_2O_2 remanescente, o que caracteriza em maior eficiência no consumo do oxidante. Para tal, seria necessário avaliar concentrações menores de catalisador em função do pH e da temperatura.

A lixiviação de Fe tem sido discutida veementemente nos trabalhos de Fenton heterogêneo, pois a sua presença na fase líquida acarreta no desencadeamento do processo homogêneo. Trabalhos como o de Zazo *et al.* (2006) e de Nakagawa e Yamaguchi (2012), por exemplo, citam que a formação de ácido oxálico durante a degradação do fenol tem desempenhado um papel fundamental na lixiviação do Fe. Contudo, diversos estudos têm relatado a lixiviação de Fe ao longo das reações de oxidação (AL-HAYEK; EYMERY; DORE, 1985; DI LUCA *et al.*, 2012; HARTMANN; KULLMANN; KELLER, 2010).

Portanto, a seguir será abordada a influência da lixiviação do ferro (processo homogêneo) e da adsorção na condição operacional estabelecida.

4.7.1 Influência da adsorção e do processo homogêneo

Levando em consideração que materiais carbonosos possuem capacidade de adsorção e o Fe lixiviado, mesmo em baixas concentrações, possui uma influência que não pode ser desprezada, avaliou-se o efeito da adsorção e do processo Fenton homogêneo nas condições ótimas encontradas (MACHADO, 2007; REY *et al.*, 2009; TABET *et al.*, 2006; ZAZO *et al.*, 2006).

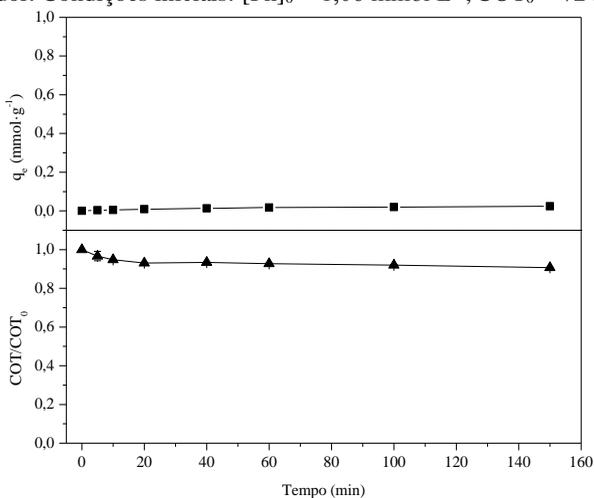
Primeiramente, para o ensaio de adsorção, $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ do catalisador foi colocado em contato com a solução de $1,06 \text{ mmol}$ de fenol em pH 3 e temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$, porém sem a adição de H_2O_2 . Em seguida, foram monitoradas ao longo de 150 min a concentração de fenol e o valor correspondente de COT, para calcular a capacidade de adsorção. Os resultados são apresentados pela Figura 31.

A partir dos resultados observados na Figura 31, verificou-se que a capacidade de adsorção do catalisador em 150 min foi de $(2,4\pm 0,1)\times 10^{-2} \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ e a redução de COT foi de 9 %. Os resultados obtidos corroboram com os estudos de caracterização apresentados no item 4.3.1, onde foi constatado que a porosidade do catalisador obtido não era adequada para a adsorção do fenol. Mesmo assim, apesar da capacidade de adsorção do catalisador ser pequena, a quantidade de

fenol adsorvido não pode ser desprezada em relação à totalidade do processo de oxidação.

Quanto ao processo homogêneo, sabe-se que o Fe lixiviado é liberado gradativamente no meio líquido. Como uma superestimativa, algumas pesquisas avaliaram a influência do Fe lixiviado utilizando a sua concentração final como a total do sistema, mesmo que esse caso não corresponda totalmente à realidade (ARAÚJO *et al.*, 2011; BLANCO *et al.*, 2014; MUNOZ *et al.*, 2013).

Figura 31 - Perfil de adsorção do fenol e da concentração de COT com o catalisador 5,6 % Fe. Condições de processo: pH 3, temperatura 60 °C, 3 g·L⁻¹ de catalisador. Condições iniciais: [Ph]₀ = 1,06 mmol·L⁻¹, COT₀ = 72 mg·L⁻¹.



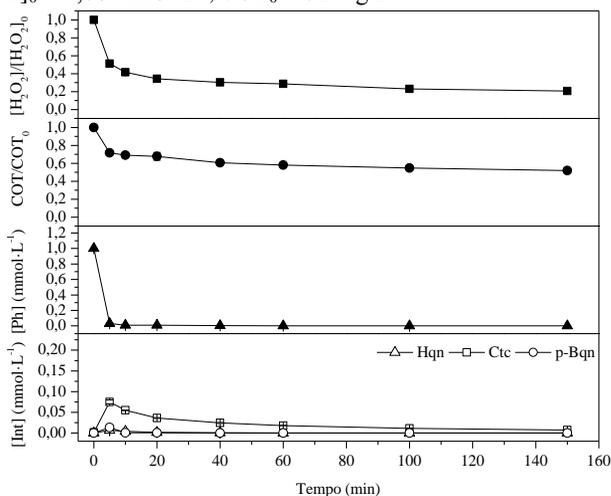
Costa (2017) comparou duas formas de analisar o efeito do processo homogêneo na degradação do Corante Reativo 120. A primeira, com o Fe lixiviado do próprio suporte, como fizeram os trabalhos acima citados, e a segunda, com a adição de FeSO₄ em concentração de Fe equivalente ao lixiviado. Os resultados obtidos pela autora levaram-na a constatar diferenças pouco expressivas entre os dois métodos. Portanto, optou-se nesse trabalho por analisar a influência do processo homogêneo ao adicionar FeSO₄ como fonte de Fe. Os resultados estão apresentados na Figura 32.

Observou-se, a partir da Figura 32, que o fenol foi rapidamente degradado nos primeiros 5 min da reação e que seus intermediários foram praticamente eliminados em até 100 min. Entretanto, ao comparar os resultados de COT com os do heterogêneo, pode-se verificar uma

diferença de 20 % na redução do parâmetro entre os dois processos (homogêneo: 48,8 %; heterogêneo: 68,2 %).

Além disso, verificou-se que o H_2O_2 , após 20 min de processo, teve a sua velocidade de consumo expressivamente reduzida, permanecendo com praticamente 20 % de sua concentração inicial até o fim da reação. Isso pode ser explicado a partir de alguns estudos que comentam sobre a formação de ácido oxálico, durante a degradação do fenol, o qual se complexa ao Fe em suspensão inibindo, dessa forma, a decomposição do H_2O_2 e, conseqüentemente, a formação dos radicais oxidantes (HARTMANN; KULLMANN; KELLER, 2010; NAKAGAWA; YAMAGUCHI, 2012).

Figura 32 - Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação no processo Fenton homogêneo ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Condições de processo: pH 3, temperatura 60 °C, 2,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe em solução. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



Portanto, apesar do processo homogêneo ter degradado os compostos aromáticos mais rapidamente que o heterogêneo, é notável que existam diferenças quanto aos mecanismos de degradação.

4.7.2 Avaliação da biodegradabilidade do efluente

Um dos focos principais dos processos de oxidação avançada, além da completa mineralização dos poluentes, é a conversão de

compostos recalcitrantes em biodegradáveis pois, dessa forma, foi possível direcionar os efluentes tratados para processos menos onerosos como os biológicos. Para tal, é necessário avaliar a biodegradabilidade do efluente.

Sabendo disso, o critério usualmente utilizado para avaliar a biodegradabilidade no tratamento de efluentes é a razão entre a Demanda Bioquímica e Química de Oxigênio (DBO_5/DQO), onde quanto maior o valor dessa razão, maior a biodegradabilidade do efluente (HSU; YANG; CHEN, 2006).

Assim sendo, testes de DQO e DBO_5 foram realizados a fim de verificar a biodegradabilidade do efluente de fenol antes e após o tratamento na condição ótima encontrada. A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 15 - Resultados da biodegradabilidade do efluente antes e após o tratamento por Fenton heterogêneo na condição ótima encontrada.

	Unidade	Antes do tratamento	Após o tratamento
COT	$mg \cdot L^{-1}$	72	$22,9 \pm 0,8$
DQO teórica	$mgO_2 \cdot L^{-1}$	238	n.a.
DQO	$mgO_2 \cdot L^{-1}$	264 ± 36	80 ± 2
DBO_5	$mgO_2 \cdot L^{-1}$	72 ± 7	31 ± 3
DBO_5/DQO	$mgO_2 \cdot L^{-1}$	$0,27 \pm 0,07$	$0,39 \pm 0,05$

n.a. - não aplicável.

Os resultados apresentados pela Tabela 15 indicaram que a razão DBO_5/DQO do efluente de Fenol aumentou de $0,27 \pm 0,07$ para $0,39 \pm 0,05$ após o tratamento por Fenton heterogêneo. Isso indica que o efluente tratado possui maior biodegradabilidade que o efluente inicial, por conta da conversão dos compostos recalcitrantes em compostos mais simples e biodegradáveis ($DBO_5/DQO > 0,4$ - maior biodegradabilidade).

Portanto, futuramente, estudos de biodegradação podem ser realizados a partir de um efluente tratado pelo processo Fenton, com a finalidade analisar a eficiência do tratamento em conjunto na conversão de compostos recalcitrantes e na redução de biodegradáveis.

4.8 AJUSTE DO MODELO CINÉTICO GENERALIZADO

Como já visto no item 2.6.4, o Modelo Cinético Generalizado assume a presença de três grupos de substâncias orgânicas em um dado efluente líquido: grupo A, B e C.

A partir disso, consideram-se como parte do Grupo A os seguintes compostos: fenol, hidroquinona, catecol e p-benzoquinona. Como parte do grupo B, consideram-se os ácidos carboxílicos formados após a clivagem dos compostos aromáticos. Por fim, o grupo C é representado pelos produtos finais da oxidação, logo, o gás carbônico e a água.

Deste modo, o ajuste do modelo na condição ótima do processo e a análise de variância são apresentados na Figura 33 e Tabela 16.

Figura 33 - Ajuste do Modelo Cinético Generalizado à condição ótima do processo.

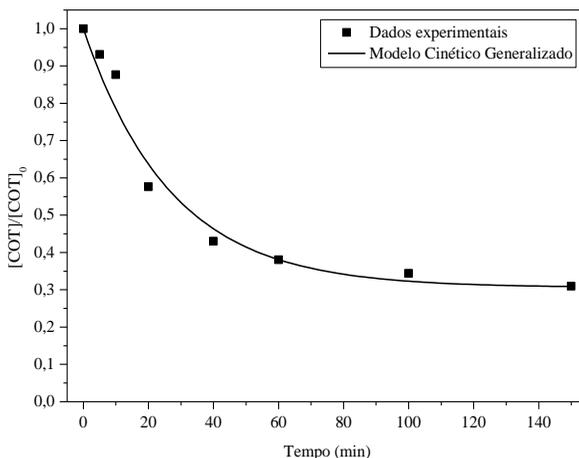


Tabela 16 - Análise de variância do ajuste não linear do Modelo Cinético Generalizado.

	SQ	GL	QM	F _{Calculado}	F _{Tabelado}
Regressão	3,49417	3	1,16472	367,0122	$3,77 \times 10^{-6}$
Resíduos	0,01587	5	0,00317		
Total	3,51004	8			

SQ - Soma dos Quadrados;

GL - Graus de liberdade;

QM - Quadrado médio.

Para o processo de oxidação por peroxidação catalítica, o Modelo Cinético Generalizado se ajustou aos dados experimentais com um valor de coeficiente de regressão ajustado ($R^2_{ajustado}$) de 0,9612. A Tabela 16 indica, por meio dos valores do Teste F, que a falta de ajuste não foi significativa ($F_{calculado} > F_{tabelado}$).

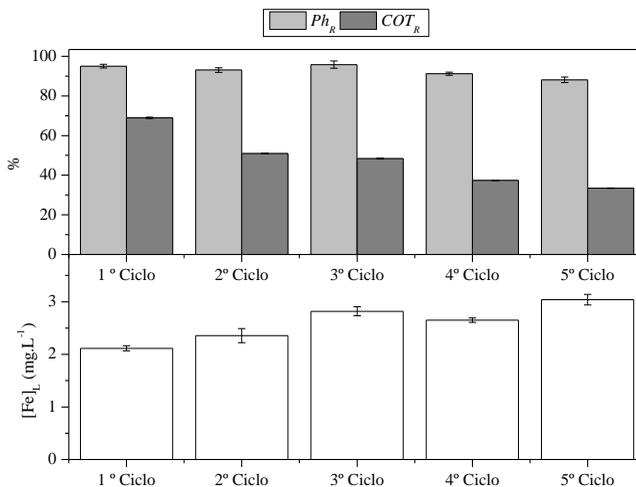
Ademais, os valores das constantes de reação obtidas foram as seguintes: $k_1 = (2,6 \pm 0,4) \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, $k_2 = (1,1 \pm 0,3) \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ e $k_3 = 7 \times 10^{-18} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Isso indica que parte dos compostos do Grupo A é rapidamente mineralizado, enquanto o remanescente é convertido em compostos do Grupo B. Além disso, o valor praticamente nulo de k_3 indica que os compostos pertencentes ao Grupo B são mais resistentes à oxidação. Assim, o modelo proposto pode ser simplificado ao modelo de mineralização incompleta.

4.9 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO CATALISADOR

De um ponto de vista econômico, a estabilidade e a possibilidade de reúso dos catalisadores são fatores importantes para as reações heterogêneas. Com isso, diversos autores têm associado a perda da atividade catalítica a várias causas como, por exemplo, o envenenamento por compostos presentes ou formados durante a reação, a redução da área superficial específica, entre outros (SOON; HAMEED, 2011; XU; WANG, 2012). Entretanto, para o processo Fenton, o principal responsável pela desativação dos catalisadores é a lixiviação do Fe para a fase líquida (MACHADO, 2007; RAMIREZ *et al.*, 2007).

Logo, para avaliar o potencial de reúso do catalisador, foram realizadas reações consecutivas, nas quais verificou-se o percentual de redução do fenol (Ph_R (%)) e do COT (COT_R (%)), e a concentração de Fe lixiviado ($[Fe]_L$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)). Os resultados estão apresentados na Figura 34.

Figura 34 - Estabilidade do Catalisador 5,6 % Fe no percentual de redução de fenol (Ph_R), de COT (COT_R) e na concentração de Fe lixiviado ($[Fe]_L$). Condições de processo: pH 3, temperatura 60 °C, 3 g·L⁻¹ de catalisador. Condições iniciais: $[Ph]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $COT_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.



A partir da Figura 34 pode-se constatar que a eficiência na redução de fenol e de COT é reduzida quando o catalisador é reutilizado, contudo, mesmo após 5 ciclos de tratamento observaram-se resultados positivos para os parâmetros avaliados. Quanto à concentração de Fe lixiviado, observou-se que conforme o reúso, houve um aumento na quantidade lixiviada, variando de $2,11 \pm 0,05$ até $3,05 \pm 0,09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0,110 \pm 0,003$ e $0,150 \pm 0,005 \text{ mg}$ de Fe).

Os resultados demonstram que o catalisador é estável quando aplicado por até 5 reações sucessivas, porém sua eficiência em cada reação é diminuída devido a lixiviação de Fe que, por sua vez, apresentou uma perda de aproximadamente 0,6 mg de Fe ao longo dos ciclos, o que corresponde a 8 % da sua quantidade total no catalisador ($56,3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

Portanto, a partir dessa avaliação faz-se necessário realizar um estudo de impregnação com diferentes fontes de Fe, pois assim pode-se verificar qual dessas se adapta melhor ao lodo têxtil durante a produção dos catalisadores Fenton heterogêneo.

4.10 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO EM DIFERENTES LOTES DE LODO TÊXTIL

De forma a avaliar a eficiência de diferentes lotes de lodo têxtil no processo de oxidação, foram coletadas amostras de lodo provenientes dos processos físico-químico e biológico. Essas amostras foram tratadas de acordo com os parâmetros estabelecidos previamente neste trabalho e os catalisadores obtidos foram então comparados com o catalisador modelo (5,6 % Fe).

A Tabela 17 apresenta os resultados do teor de Fe das amostras de catalisador obtidas após a impregnação com FeSO_4 seguido pelo tratamento térmico.

Tabela 17 - Teor de Fe dos catalisadores obtidos a partir de diferentes lotes de lodo têxtil.

Amostra de lodo têxtil	Código	m_{Fe} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	% Fe (m/m)
Físico-químico†	5,6 % Fe	56,3±0,1	5,63±0,01
Mistura entre físico-químico e biológico	Lote 1	34,5±0,9	3,5±0,1
Mistura entre físico-químico e biológico	Lote 2	24,2±0,2	2,42±0,02
Biológico	Lote 3	18,9±0,4	1,89±0,04

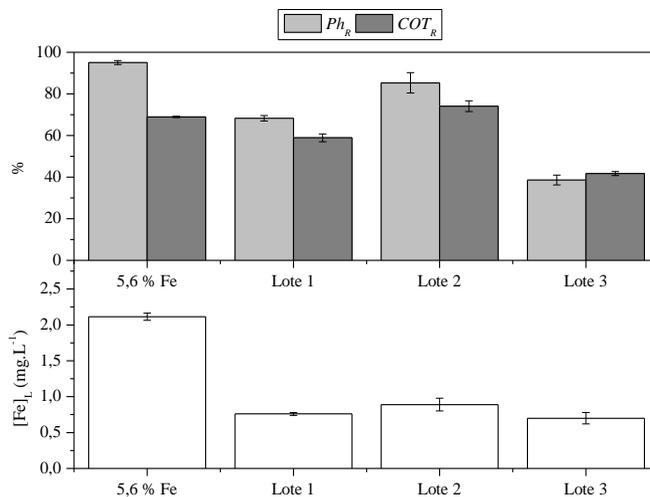
†Amostra modelo.

Ao observar a Tabela 17 pode-se constatar que o tratamento realizado não atingiu o mesmo teor de Fe que o catalisador modelo. Isso se deve, provavelmente, pela diferença da composição do lodo, a qual pode interferir diretamente na estrutura carbonosa e cristalina dos materiais. Ademais, verificou-se também que o teor de Fe variou de 1,89 a 3,5 % entre o catalisador de lodo biológico e daquele proveniente da mistura entre o físico-químico e biológico. Isso indica que o lodo físico-químico possui maior capacidade para reter o Fe quando tratado termicamente. Esses resultados corroboram com informações da literatura, as quais sugerem que a presença de compostos inorgânicos de Al e Si, frequentes no lodo físico-químico, formam ligações químicas entre elas e o Fe impregnado após o tratamento térmico (CATRINESCU *et al.*, 2003; DI LUCA *et al.*, 2015; YUAN; DAI, 2014).

Posteriormente, avaliou-se o tipo do lodo têxtil no processo de oxidação por Fenton heterogêneo. Para tal, fez-se um comparativo entre os catalisadores obtidos ao oxidar o fenol na condição ótima de operação. Os parâmetros avaliados foram o percentual de redução de

fenol (Ph_R), de COT (COT_R) e na concentração de Fe lixiviado ($[Fe]_L$), conforme ilustra a Figura 35.

Figura 35 - Avaliação do tipo do lodo têxtil no percentual de redução de fenol (Ph_R), de COT (COT_R) e na concentração de Fe lixiviado ($[Fe]_L$). Condições de processo: pH 3, temperatura 60 °C, 3 g·L⁻¹ de catalisador. Condições iniciais: $[Ph]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $COT_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.



Os resultados apresentados pela Figura 35 indicam que a origem a lodo físico-químico tanto influencia no teor de Fe dos catalisadores quanto na eficiência do processo. Os três lotes obtidos apresentaram redução de fenol inferior ao do catalisador modelo. Entretanto, o de Lote 2 obteve maior redução de COT além de apresentar menor concentração de Fe lixiviado.

Portanto, estudos posteriores devem ser realizados a fim de padronizar a qualidade dos catalisadores obtidos de modo que esses possuam comportamento semelhante durante o processo de oxidação.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O tratamento térmico do lodo têxtil permitiu a obtenção de catalisadores carbonosos com área superficial adequada e com microporosidade bem desenvolvida. Sua composição físico-química permitiu a incorporação de ferro em sua estrutura, o que auxiliou em sua aplicação como um catalisador no processo de peroxidação catalítica.

Além disso, a caracterização do lodo físico-químico indicou a presença de elementos de interesse como o alumínio, cobre e ferro, e não detectou a presença de metais pesados, o que favorece sua aplicação no tratamento de efluentes líquidos.

O tratamento de impregnação com sulfato ferroso seguido pelo tratamento térmico não somente aumentou a concentração de ferro no catalisador mas também alterou a conformação cristalina dos compostos inorgânicos presentes na matriz carbonosa. Para o ferro, verificou-se principalmente a formação de hematita, a qual possui uma expressiva área superficial além de alta razão de área por volume.

Todos os fatores avaliados no processo de peroxidação catalítica influenciaram diretamente em sua eficiência global, sendo o pH e a temperatura os fatores mais determinantes na redução do fenol e do COT. Fatores como a concentração de catalisador, concentração de peróxido de hidrogênio e o tipo do catalisador influenciaram a velocidade de degradação do oxidante, bem como sua eficiência de consumo, o que tanto incide na qualidade quanto no tempo total de reação.

O estudo da otimização com o catalisador mais ativo avaliado levou a uma conversão de 98,2 % de fenol com 68,2 % de mineralização em 150 min de reação. Utilizando 80 % da dose estequiométrica de H_2O_2 , obteve-se uma eficiência de consumo de 88,2 % com uma taxa de decomposição inicial de $0,81 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração de ferro lixiviado de $2,11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A lixiviação de ferro foi considerada baixa quando comparada com os resultados reportados pela literatura e o catalisador apresentou atividade adequada por até 5 ciclos de uso, porém com perda na eficiência.

A influência do processo homogêneo e da adsorção na peroxidação catalítica deve ser levada em consideração, de acordo com os resultados obtidos. Entretanto, foi observado que, apesar da contribuição paralela desses processos, houve diferenças quanto ao desempenho de degradação em comparação com o processo heterogêneo.

As condições de processo empregadas na degradação do fenol podem influenciar tanto a eficiência do processo quanto sua seletividade. Além disso, a partir dos resultados obtidos, pode-se constatar que a conformação molecular dos isômeros aromáticos apresenta diferentes condições de oxidação.

Ademais, observou-se um aumento da biodegradabilidade do efluente de fenol após o tratamento oxidativo, indicando que futuros estudos de peroxidação catalítica podem ser conduzidos em conjunto com o tratamento biológico.

Os resultados da avaliação do tipo do lodo têxtil na oxidação do fenol indicaram que a proveniência do lodo e suas características físico-químicas influenciam tanto o teor de ferro dos catalisadores obtidos quanto a eficiência do processo. Dentre os lodos analisados, o de Lote 2 apresentou tanto bons resultados de degradação quanto baixa concentração de ferro lixiviado.

O Modelo Cinético Generalizado simplificado conseguiu descrever com bom ajuste o processo de degradação do fenol, indicando a diferença das velocidades de degradação conforme os grupos químicos formados ao longo do processo.

Por fim, o emprego do lodo têxtil como suporte para o ferro no processo de peroxidação catalítica foi favorável, indicando um avanço na utilização de materiais não convencionais para os processos de oxidação avançada.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para trabalhos futuros:

- a) Avaliar a atividade catalítica e estabilidade de catalisadores produzidos a partir de diferentes fontes de Ferro no processo de impregnação;
- b) Investigar o efeito do processo de oxidação na superfície do catalisador;
- c) Investigar o efeito inibitório do ácido oxálico tanto na reação heterogênea quanto na lixiviação de Ferro para a fase líquida;
- d) Realizar o estudo do processo de peroxidação catalítica com o catalisador de lodo têxtil em conjunto com processos de tratamento biológicos;

- e) Propor uma forma de utilização do catalisador para processos contínuos e a longo prazo;
- f) Avaliar a aplicação do processo Fenton heterogêneo em efluentes sintéticos complexos ou efluentes reais, e investigar a biodegradabilidade e toxicidade após o tratamento;
- g) Realizar a modelagem e simulação, a partir dos dados experimentais, das reações de peroxidação catalítica levando em consideração as diferentes fases além das cinéticas de reação;
- h) Investigar, por meio de simulação, a influência das condições de processo na velocidade de formação e de degradação dos compostos avaliados.

REFERÊNCIAS

- ABNT. **NBR 8112 Carvão vegetal - Análise imediata**. Rio de Janeiro: ABNT, 1986.
- AKSU, Z.; AKIN, A. B. Comparison of Remazol Black B biosorptive properties of live and treated activated sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 1, p. 184–193, 2010.
- AL-HAYEK, N.; EYMERY, J. P.; DORE, M. Oxydation catalytique des phenols par le peroxyde d'hydrogene. **Water Research**, v. 19, n. 5, p. 657–666, jan. 1985.
- AL ZAROONI, M.; ELSHORBAGY, W. Characterization and assessment of Al Ruwais refinery wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 398–405, 2006.
- ALADE, A. O. et al. Removal of Oil and Grease As Emerging Pollutants of Concern (EPC) in Wastewater Stream. **IIUM Engineering Journal**, v. 12, n. 4, p. 161–169, 2011.
- ALI, N.; HAMEED, A.; AHMED, S. Physicochemical characterization and Bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous Bacteria. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p. 322–328, 2009.
- ALTAŞ, L.; BÜYÜKGÜNGÖR, H. Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1–2, p. 462–469, 2008.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH SOCIETY (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater**. 21. ed. Washington DC: APHA Association, 2005.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Annual Book of ASTM Standards: section 05 - Petroleum products, lubricants and fossil fuels**. Pennsylvania: ASTM, 2011.
- ANDREOZZI, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51–59, 1999.

ANZE, M. **Otimização Do Uso De Água Em Refinarias De Petróleo**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica—São Paulo: Universidade de São Paulo, 2013.

ARAUJO, F. V. F. et al. Heterogeneous fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 4, p. 605–616, dez. 2011.

BARBOSA, F. L. **Regulamentação do reuso da água em refinarias - Análise do modelo americano e perspectivas para o cenário nacional**. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE—Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

BAUTISTA, P. et al. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 83, p. 1323–1338, 2008.

BAUTISTA, P. et al. Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts. **Catalysis Today**, v. 151, n. 1–2, p. 148–152, 2010.

BEDIA, J. et al. Iron catalysts by chemical activation of sewage sludge with FeCl₃ for CWPO. **Chemical Engineering Journal**, 2016.

BENYAHIA, F. et al. Refinery wastewater treatment: A true technological challenge. **The seventh annual U.A.E. university research conference**, p. 186–193, 2006.

BIGDA, R. J. Consider Fenton chemistry for wastewater treatment. **Chemical Engineering and Processing**, v. 91, n. 62, 1995.

BLANCO, M. et al. Heterogeneous Fenton Catalyst for the Efficient Removal of Azo Dyes in Water. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 05, n. 08, p. 490–499, 2014.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, A. W. E. J. **Manual de Tratamento de águas Residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1993.

BRAUN, A. M. et al. Up-scaling photochemical reactions. In: VOLMAN, D.; HAMMOND, G. S.; NECKERS, D. C. (Eds.). **Advances in Photochemistry**, v. 18. Nova York: Wiley, 1993. p. 402.

BRUNAUER, S. et al. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, fev. 1938.

BUSCA, G. et al. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2–3, p. 265–288, 2008.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1–2, p. 33–177, 2004.

CATRINESCU, C. et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays. **Water Research**, v. 37, p. 1154–1160, 2003.

CHRISTIE, R. **Environmental Aspects of Textile Dyeing**. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2007.

CONAMA. **Resolução CONAMA nº 357 de 2005**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>.

CONAMA. **Resolução CONAMA nº 397 de 2008**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2008. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_2008_397.pdf>.

CORRADINI, M. G.; PELEG, M. Linear and Non-Linear Kinetics in the Synthesis and Degradation of Acrylamide in Foods and Model Systems. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 46, n. 6, p. 489–517, 2006.

COSTA, R. C. C. et al. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of Fe₃-xMxO₄ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H₂O₂. **Catalysis Communications**, v. 4, n. 10, p. 525–529, 2003.

COSTA, T. C. **Utilização de resíduo siderúrgico no tratamento de efluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

CRUZ, R. M. **Reativo de Fenton e Foto-Fenton em efluente de alta salinidade**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE—Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.

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

DANTAS, T. L. P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

DI LUCA, C. et al. Alumina Supported Fenton-Like Systems for the Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol Solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 26, p. 8979–8984, 4 jul. 2012.

DI LUCA, C. et al. Iron–alumina synergy in the heterogeneous Fenton-type peroxidation of phenol solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 268, n. 0, p. 280–289, 2015.

DIVATE, S. B.; HINGE, R. V. Review on research removal of phenol from wastewater by using different methods. **International Journal of Science and Research Publications**, v. 4, n. 5, p. 1–3, 2014.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESÁ, M. A. (Ed.). **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea**. 1. ed. La Plata: CYTED, 2001.

EPA. **Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria for Ammonia – Freshwater**. Washington DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2013. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/aquatic-life-ambient-water-quality-criteria-for-ammonia-freshwater-2013.pdf>>.

ESTRADA-ARRIAGA, E. B.; ZEPEDA-AVILES, J. A.; GARCÍA-SÁNCHEZ, L. Post-treatment of real oil refinery effluent with high concentrations of phenols using photo-ferrioxalate and Fenton's reactions with membrane process step. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 508–516, 2016.

FAHIM, M. A.; ALSAHHAF, T. A.; ELKILANI, A. **Fundamentals of Petroleum Refining**. 1. ed. Amsterdã: Elsevier, 2010.

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados**. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

FATMA. **Decreto nº 14.250, de 5 de junho de 1981**. Florianópolis: Governo do Estado de Santa Catarina, 1981. Disponível em: <http://portal.pmf.sc.gov.br/arquivos/arquivos/doc/12_01_2011_18.16.00.a41b050683836d205edfde197d2749b8.doc>.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. 3. ed. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 1999. v. 42

FONTES, I. et al. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2781–2805, 2012.

FRANCO, J. H. R. **Homogeneous and heterogeneous oxidation of the azo dye orange II with Fenton's reagent-based processes**. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Biológica) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e Biológica, Faculdade de Engenharia—Porto: Universidade do Porto, 2008.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, n. 5–6, p. 750–760, 2006.

FURMAN, O. et al. Enhanced Reactivity of Superoxide in Water–Solid Matrices. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 5, p. 1528–1533, 2009.

GABARDO FILHO, H. **Estudo e projeto de reatores fotoquímicos para tratamento de efluentes líquidos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química—Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2005.

GLAZE, W. H.; KANG, J.-W.; CHAPIN, D. H. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. **Ozone: Science & Engineering**, v. 9, n. 4, p. 335–352, 1987.

HABER, F.; WEISS, J. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 147, p. 332–351, 1934.

HARTMANN, M.; KULLMANN, S.; KELLER, H. Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 41, p. 9002, 2010.

HE, J. et al. Heterogeneous Fenton oxidation of catechol and 4-chlorocatechol catalyzed by nano-Fe₃O₄: Role of the interface. **Chemical Engineering Journal**, v. 258, p. 433–441, 2014.

HE, J. et al. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 39, p. 97–109, 2016.

HERNEY-RAMIREZ, J. et al. Degradation of Acid Orange 7 using a saponite-based catalyst in wet hydrogen peroxide oxidation: Kinetic study with the Fermi's equation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3–4, p. 197–205, 2011.

HSU, Y.-C.; YANG, H.-C.; CHEN, J.-H. The Effects of Preozonation on the Biodegradability of Phenolic Solutions Using a New Gas-Inducing Reactor. **Ozone: Science & Engineering**, v. 28, n. 2, p. 77–84, maio 2006.

HU, X. et al. Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17 α -methyltestosterone on nano Fe₃O₄/MWCNTs in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 3–4, p. 274–283, 2011.

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

KHALIL, L. B.; GIRGIS, B. S.; TAWFIK, T. A. M. Decomposition of H₂O₂ on activated carbon obtained from olive stones. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 76, n. 11, p. 1132–1140, nov. 2001.

KING, D. et al. **Environmental Classification of Petroleum Substances-Summary Data and Rationale**. Bruxelas: Concaawe, 2001. Disponível em: <<http://www.concaawe.be>>.

KIRK-OTHMER. Phenol. In: **Encyclopedia of Chemical Technology**. 4. ed. Nova York: Wiley, 1999. p. 1514.

KNUTH, K. R. **Gestão Ambiental : Um Estudo De Caso Para O Setor Têxtil – S.C.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Produção, Centro Tecnológico—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

KURITA. **Kurita Handbook of Water Treatment**. 2. ed. Tóquio: Kurita Water Industries, 1999.

KUZNETSOVA, E. V. et al. Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system FeZSM-5/H₂O₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 51, n. 3, p. 165–170, 2004.

KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. Decomposition of Hydrogen Peroxide and Organic Compounds in the Presence of Dissolved Iron and Ferrihydrite. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 7, p. 1467–1476, 2002.

LANG, A. R. **Dyes and Pigments: New Research**. 1. ed. Nova York: Nova Science Publishers, 2009.

LEAL, T. W. **Tratamento de efluentes têxteis por processos adsortivos visando o reúso da água**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

LEAVITT, M. et al. Technical Support Document for the 2004 Effluent Guidelines Program Plan. p. 559, 2004.

LEFFLER, W. L. **Petroleum Refining in Nontechnical Language**. 4. ed. Tulsa: PennWell, 2008.

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

LIANG, X. et al. The decolorization of Acid Orange II in non-homogeneous Fenton reaction catalyzed by natural vanadium–titanium magnetite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1–3, p. 112–120, 2010.

LIANG, X. et al. The application of chromium substituted magnetite as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 191, p. 177–184, 2012.

LIN, S.-S.; GUROL, M. D. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 10, p. 1417–1423, 1998.

LIOTTA, L. F. et al. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 588–606, 2009.

LIU, Y.; SUN, D. Effect of CeO₂ doping on catalytic activity of Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst for catalytic wet peroxide oxidation of azo dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1–2, p. 448–454, maio 2007.

LORENC-GRABOWSKA, E. Effect of micropore size distribution on phenol adsorption on steam activated carbons. **Adsorption**, v. 22, n. 4–6, p. 599–607, 18 maio 2016.

LÜCKING, F. et al. Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution. **Water Research**, v. 32, n. 9, p. 2607–2614, 1998.

LUZ, A. D. **Aplicação de Processos Adsorptivos na Remoção de Compostos Btx Presentes em Efluentes Petroquímicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

MACHADO, L. L. **Utilização de compósito carvão/Fe₂O₃ e pirita como catalisadores da pexoxidação de efluentes têxteis.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo.** Tese (Doutorado em Planejamento Energético) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE—Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.

MASOMBOON, N.; RATANATAMSKUL, C.; LU, M. C. Chemical oxidation of 2,6-dimethylaniline by electrochemically generated Fenton's reagent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1–3, p. 92–98, 2010.

METCALF, E.; EDDY, H. **Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse.** 4. ed. Nova Delhi: McGraw-Hill, 2003. v. 3

MISHRA, S.; BHATTACHARYA, J. Batch studies on phenol removal using leaf activated carbon. **Malaysian Journal of Chemistry**, v. 9, n. 1, p. 51–59, 2007.

MOHAMMADI, S. et al. Phenol removal from industrial wastewaters: a short review. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, n. 8, p. 2215–2234, 2014.

MOHEDANO, A. F. et al. Highly stable iron catalysts from sewage sludge for CWPO. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 4, p. 2359–2364, 2014.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** Tese (Doutorado em Química) — Programa de Pós-Graduação em Química, Centro Politécnico—Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005.

MUNOZ, M. et al. A ferromagnetic γ -alumina-supported iron catalyst for CWPO. Application to chlorophenols. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136–137, p. 218–224, 2013.

NAKAGAWA, H.; YAMAGUCHI, E. Influence of oxalic acid formed on the degradation of phenol by Fenton reagent. **Chemosphere**, v. 88, n. 2, p. 183–187, jun. 2012.

NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1–2, p. 1–26, 2010.

NIDHEESH, P. V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. **RSC Adv.**, v. 5, n. 51, p. 40552–40577, 2015.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. 86–91, 2005.

OLIVEIRA, L. C. . et al. The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition. **Carbon**, v. 42, n. 11, p. 2279–2284, 2004.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. **Applied Catalysis A: General**, v. 316, n. 1, p. 117–124, 2007.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Catalytic properties of goethite prepared in the presence of Nb on oxidation reactions in water: Computational and experimental studies. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 83, n. 3–4, p. 169–176, 2008.

OLIVEROS, E. et al. Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 36, n. 5, p. 397–405, 1997.

ORTIZ DE LA PLATA, G. B.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. I. Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 95, n. 1–2, p. 1–13, 2010.

PEDROZO, M. DE F. M. et al. **Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo**. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2002. Disponível em: <[http://www.w2s3.com.br/download/Ecotoxicologia e Avaliacao de Risco do Petroleo.pdf](http://www.w2s3.com.br/download/Ecotoxicologia_e_Avaliacao_de_Risco_do_Petroleo.pdf)>.

PELEG, M. A Model of Microbial Growth and Decay in a Closed Habitat Based on Combined Fermi's and the Logistic Equations. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 71, n. 2, p. 225–230, 1996.

PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis - uma primeira abordagem. **Química Têxtil**, v. 52, p. 22–39, 1998.

PÉREZ, M. et al. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. **Water Research**, v. 36, n. 11, p. 2703–2710, 2002.

PESTUNOVA, O. P.; OGORODNIKOVA, O. L.; PARMON, V. N. Studies on the Phenol Wet Peroxide Oxidation in the Presence of Solid Catalysts. **Chemistry for Sustainable Development**, v. 11, p. 227–232, 2003.

PEYTON, G. R. et al. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 1. General principles and oxidation of tetrachloroethylene. **Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 448, 1982.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006.

RAMALHO, R. S. **Introduction to Wastewater Treatment Processes**. 1. ed. Nova York: Academic Press, 1977.

RAMIREZ, J. H. et al. Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, n. 3–4, p. 312–323, set. 2007.

REY, A. et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 86, n. 1–2, p. 69–77, 2009.

RODRIGUEZ, M. L. et al. Rate equation for the degradation of nitrobenzene by “Fenton-like” reagent. **Advances in Environmental Research**, v. 7, n. 2, p. 583–595, 2003.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAIEN, J.; NEJATI, H. Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 1–2, p. 491–495, 2007.

SAN SEBASTIÁN MARTÍNEZ, N. et al. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton’s reagent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 101, n. 3, p. 315–322, 2003.

SCHEIBE, A. S. **Caracterização de óleos resultantes da pirólise do lodo têxtil**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

SILVA, R. T. S. **Processo de degradação do corante RR141 através da formação de biofilme em suporte nutricional**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

SMITH, K. M. et al. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. **Water Research**, v. 43, n. 10, p. 2569–2594, jun. 2009.

SONAI, G. G. **Ativação De Adsorventes Carbonosos Para a Remoção De Corantes De Efluentes Têxteis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, n. 1–3, p. 1–16, mar. 2011.

SOUZA, A. A. U. et al. INPI- RJ PI 0703182-3 - Composto adsorvente, processo para sua preparação e processo para tratamento de efluentes. 2007.

TABET, D. et al. Fe-pillared clay as a Fenton-type heterogeneous catalyst for cinnamic acid degradation. **Journal of Environmental Management**, v. 80, n. 4, p. 342–346, 2006.

TARAN, O. P. et al. Cu and Fe-containing ZSM-5 zeolites as catalysts for wet peroxide oxidation of organic contaminants: Reaction kinetics. **Research on Chemical Intermediates**, v. 41, n. 12, p. 9521–9537, 2015.

TATIBOUËT, J.-M.; GUÉLOU, E.; FOURNIER, J. Catalytic oxidation of phenol by hydrogen peroxide over a pillared clay containing iron. Active species and pH effect. **Topics in Catalysis**, v. 33, n. 1–4, p. 225–232, abr. 2005.

TWARDOKUS, R. G. **Reúso de água no processo de tingimento da indústria têxtil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

TYRE, B. W.; WATTS, R. J.; MILLER, G. C. Treatment of Four Biorefractory Contaminants in Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide. **Journal of Environment Quality**, v. 20, n. 4, p. 832, 1991.

ULLMANN, F. Phenol. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 1. ed. Nova York: Wiley-VCH Verlag, 2002.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

VASQUES, A. R. **Caracterização de adsorventes obtidos por combustão e pirólise de lodo residual e aplicação no tratamento de efluentes têxteis**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

WALLING, C. Fenton's reagent revisited. **Accounts of Chemical Research**, v. 8, p. 125–131, 1974.

WANG, L. K.; HUNG, Y. T.; SHAMMAS, N. K. **Handbook of Advanced Industrial and Hazardous Wastes Treatment**. 4. ed. Nova York: CRC Press, 2010.

WHO. **Polynuclear aromatic hydrocarbons in Drinking-water**. Geneva: World Health Organization, 1998. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/polyaromahydrocarbons.pdf>.

XU, L.; WANG, J. Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 123–124, p. 117–126, 2012.

XUE, X. et al. Effect of chelating agent on the oxidation rate of PCP in the magnetite/H₂O₂ system at neutral pH. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 311, n. 1–2, p. 29–35, 2009.

YAN, Y.; JIANG, S.; ZHANG, H. Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-ZSM-5 catalyst in a fixed bed reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 365–374, 2014.

YANG, S. et al. Decolorization of methylene blue by heterogeneous Fenton reaction using Fe_{3-x}Ti_xO₄ (0 ≤ x ≤ 0.78) at neutral pH values. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 3–4, p. 527–535, 2009.

YUAN, S. J.; DAI, X. H. Facile synthesis of sewage sludge-derived mesoporous material as an efficient and stable heterogeneous catalyst for photo-Fenton reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 154–155, p. 252–258, 2014.

ZAZO, J. A. et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 65, p. 261–268, 2006.

ZAZO, J. A. et al. Highly stable Fe on activated carbon catalysts for CWPO upon FeCl₃ activation of lignin from black liquors. **Catalysis Today**, v. 187, n. 1, p. 115–121, jun. 2012.

ZHANG, L. et al. Enhanced Fenton degradation of Rhodamine B over nanoscaled Cu-doped LaTiO₃ perovskite. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 418–424, 2012.

APÊNDICE A – Figuras

Figura A.1 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Na ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,0037; Ordenada na origem: 0,0071; R^2 : 0,999; Limite de detecção: 1,72 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

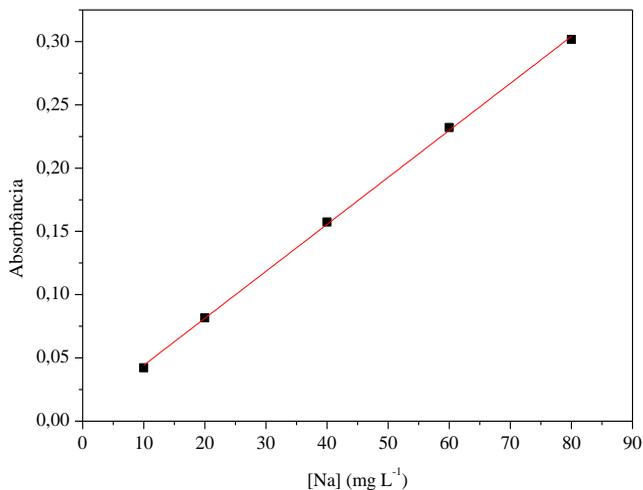


Figura A.2 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de K ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,4192; Ordenada na origem: -0,0143; R^2 : 0,999; Limite de detecção: 0,03 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

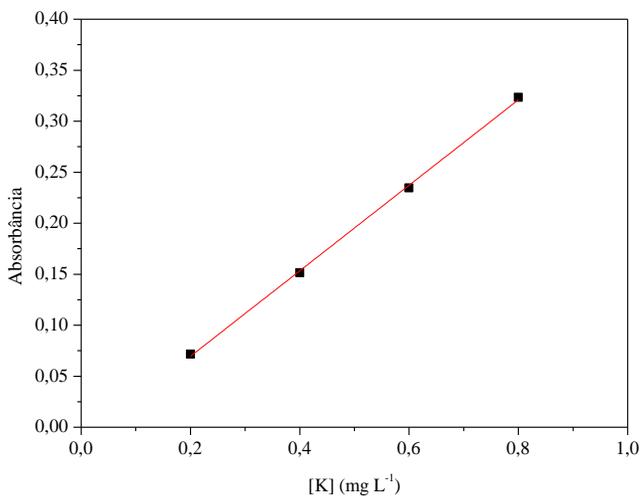


Figura A.3 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Mg ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,7871; Ordenada na origem: 0,0392; R^2 : 0,999; Limite de detecção: $0,04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

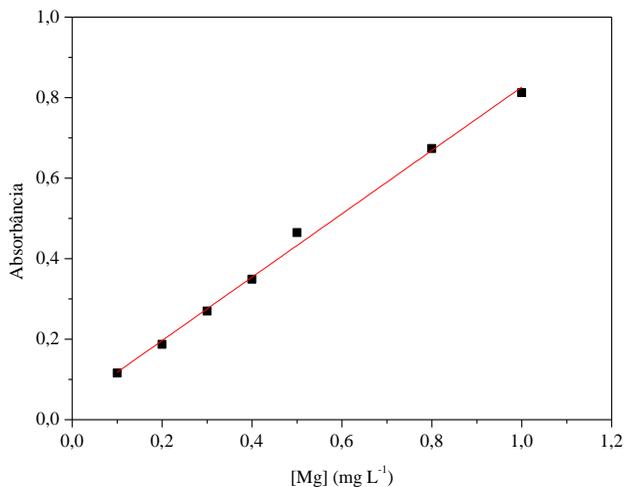


Figura A.4 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Ca ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,0224; Ordenada na origem: 0,0038; R^2 : 0,999; Limite de detecção: $0,19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

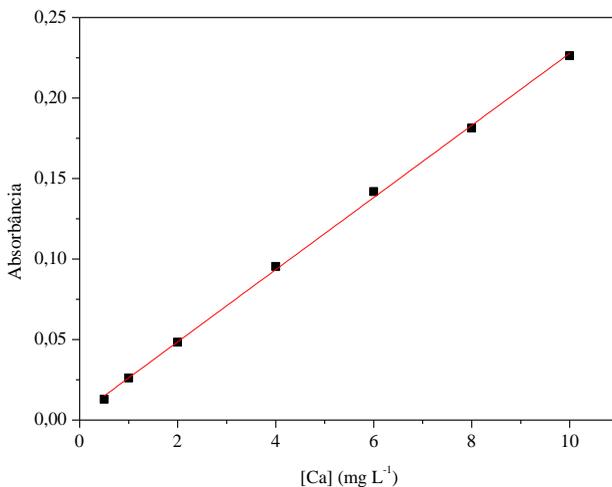


Figura A.5 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Cr ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,0088; Ordenada na origem: 0,0011; R^2 : 0,998; Limite de detecção: $0,07\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

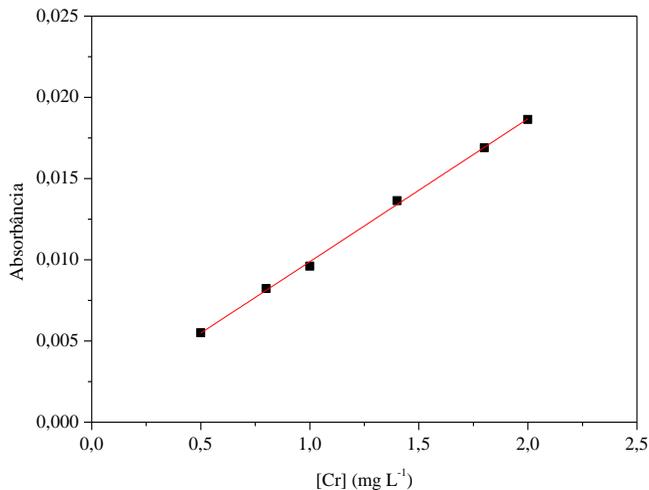


Figura A.6 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Fe ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,0370; Ordenada na origem: 0,0019; R^2 : 0,997; Limite de detecção: $0,09\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

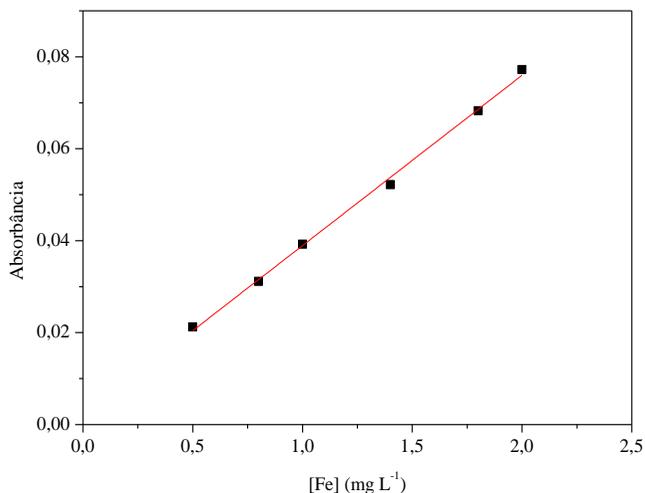


Figura A.7 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Ni ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,0624; Ordenada na origem: 0,0047; R^2 : 0,994; Limite de detecção: $0,15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

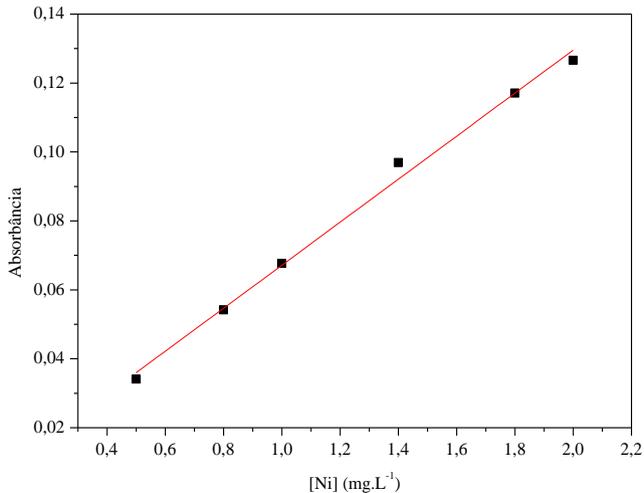


Figura A.8 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Cu ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,0782; Ordenada na origem: 0,0604; R^2 : 0,989; Limite de detecção: $0,33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

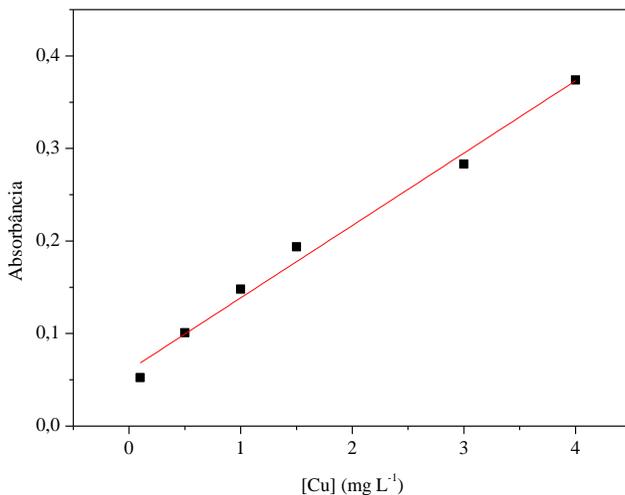


Figura A.9 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Zn ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,3192; Ordenada na origem: 0,0064; R^2 : 0,998; Limite de detecção: 0,04 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

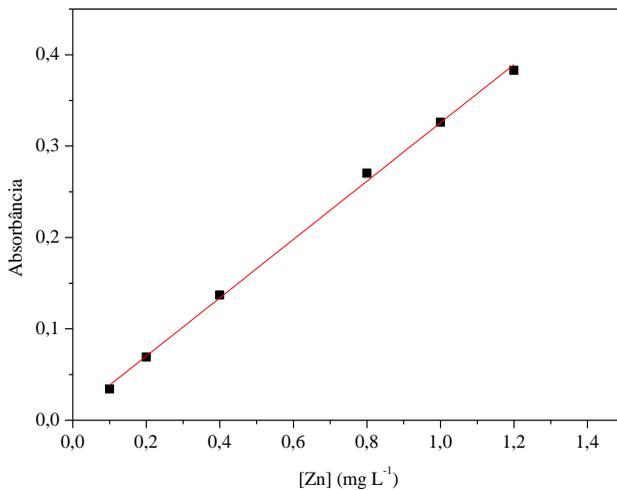


Figura A.10 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Cd ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,3457; Ordenada na origem: 0,0081; R^2 : 0,996; Limite de detecção: 0,06 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

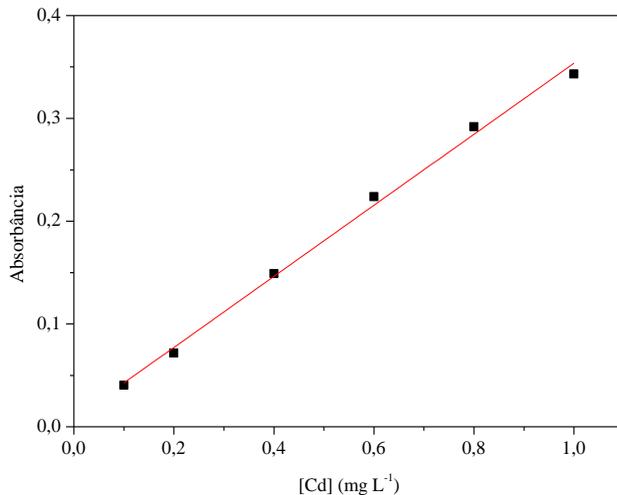


Figura A.11 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Al ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,0024; Ordenada na origem: -0,0013; R^2 : 0,995; Limite de detecção: $1,39 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

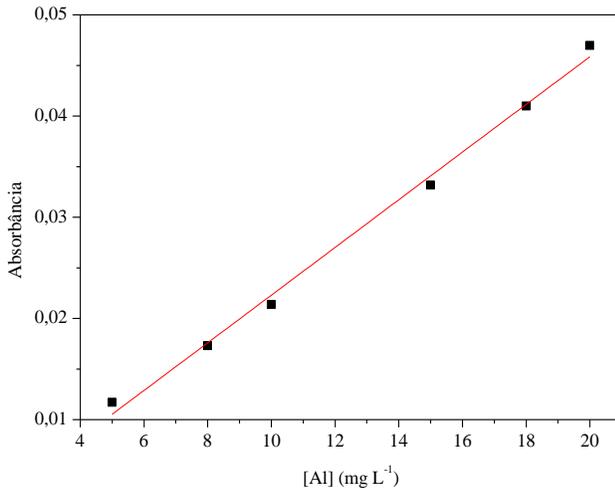


Figura A.12 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Pb ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Inclinação: 0,0248; Ordenada na origem: 0,0014; R^2 : 0,999; Limite de detecção: $0,004 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

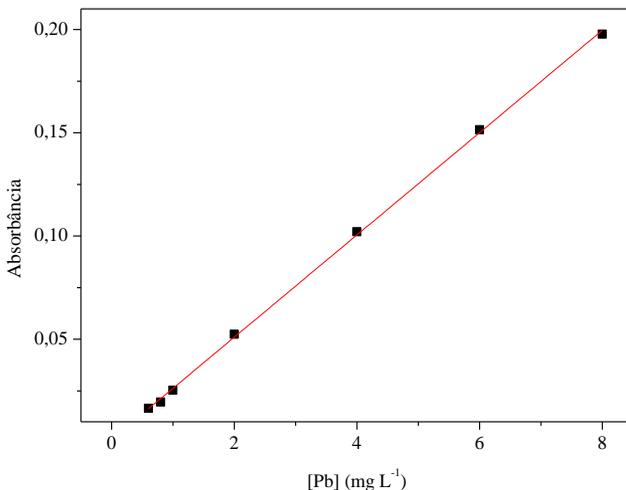


Figura A.13 - Curva de calibração entre a área e concentração de fenol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por CLAE. Inclinação: 25052; Ordenada na origem: 5051; R^2 : 0,997; Limite de detecção: $0,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

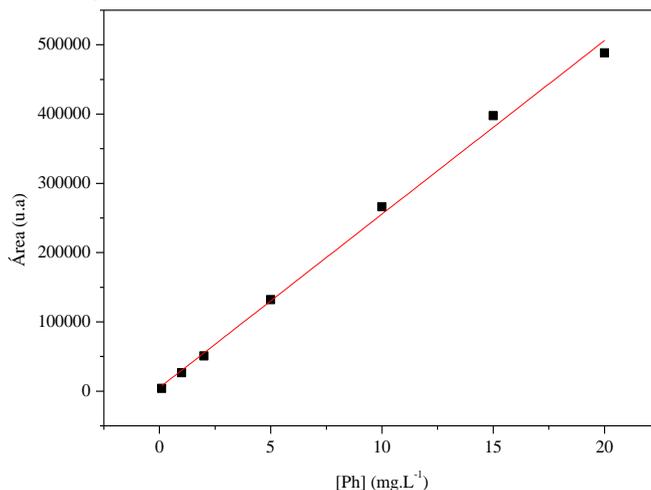


Figura A.14 - Curva de calibração entre a área e concentração de hidroquinona ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por CLAE. Inclinação: 8136; Ordenada na origem: 97; R^2 : 0,999; Limite de detecção: $0,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

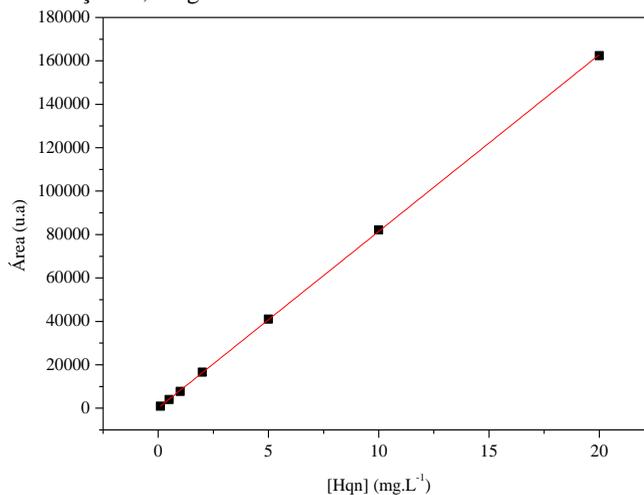


Figura A.15 - Curva de calibração entre a área e concentração de catecol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por CLAE. Inclinação: 21419; Ordenada na origem: -653; R^2 : 0,999; Limite de detecção: $0,09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

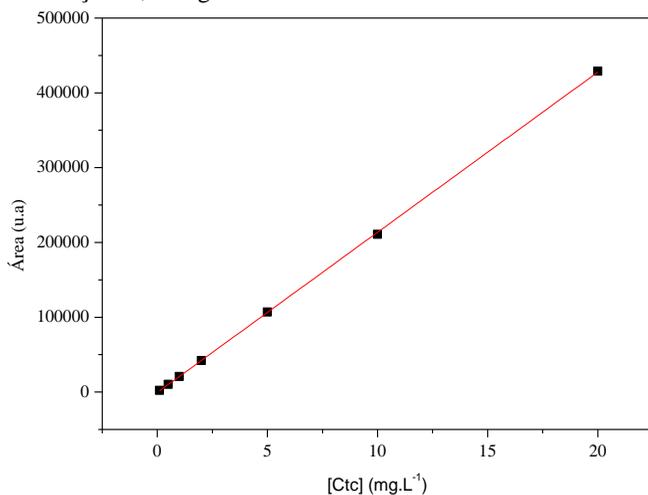


Figura A.16 - Curva de calibração entre a área e concentração de p-benzoquinona ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por CLAE. Inclinação: 13070; Ordenada na origem: 2810; R^2 : 0,998; Limite de detecção: $0,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

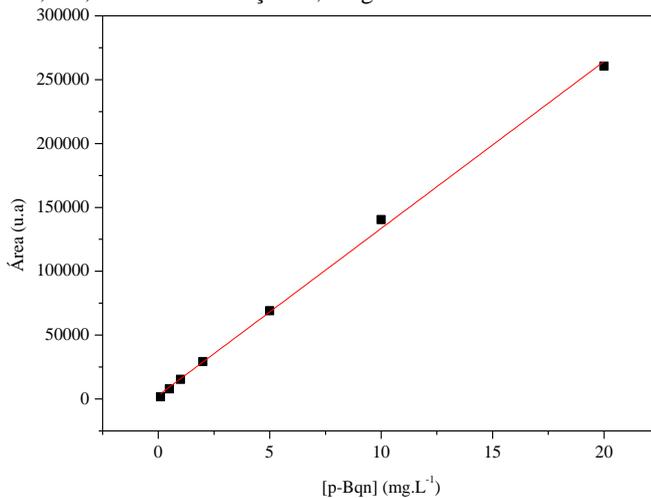


Figura A.17 - Curva de calibração de gama baixa entre a absorbância e concentração de H_2O_2 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) segundo a metodologia de Nogueira, Oliveira e Paterlini (2005). Inclinação: 0,0008; Ordenada na origem: -0,0002; R^2 : 0,999; Limite de detecção: 0,9 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

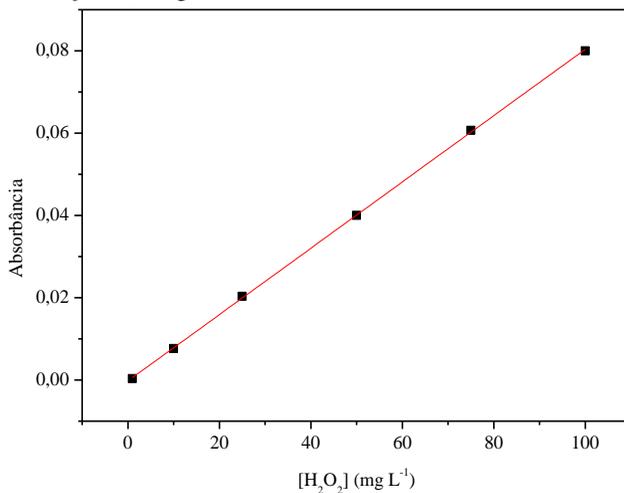


Figura A.18 - Curva de calibração de gama alta entre a absorbância e concentração de H_2O_2 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) segundo a metodologia de Nogueira, Oliveira e Paterlini (2005). Inclinação: 0,0008; Ordenada na origem: 0,0041; R^2 : 0,998; Limite de detecção: 23,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

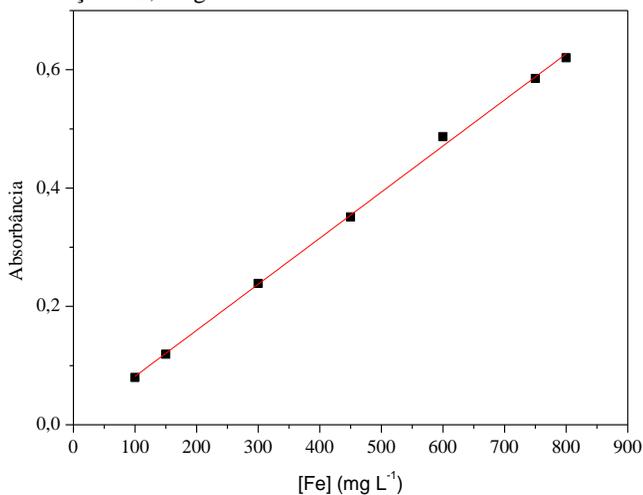


Figura A.19 - Curva de calibração entre a absorbância e concentração de Fe total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) segundo a metodologia da ISO 6332:1988. Inclinação: 0,1353; Ordenada na origem: -0,0056; R^2 : 0,999; Limite de detecção: $0,08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

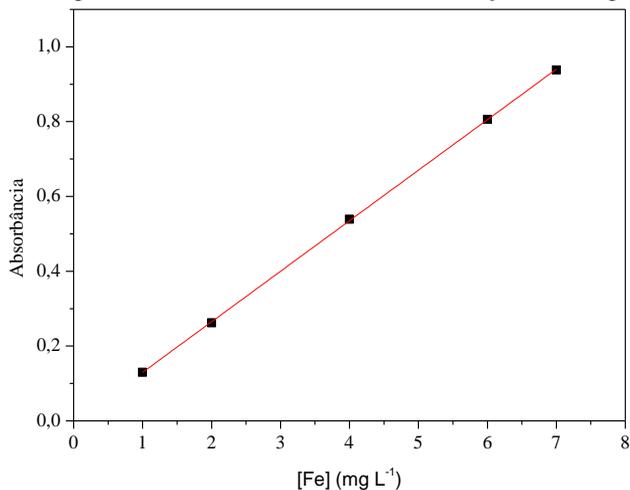


Figura A.20 - Curva de calibração entre a absorbância e DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Inclinação: 0,0004; Ordenada na origem: 0,0015; R^2 : 0,999; Limite de detecção: $3,84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

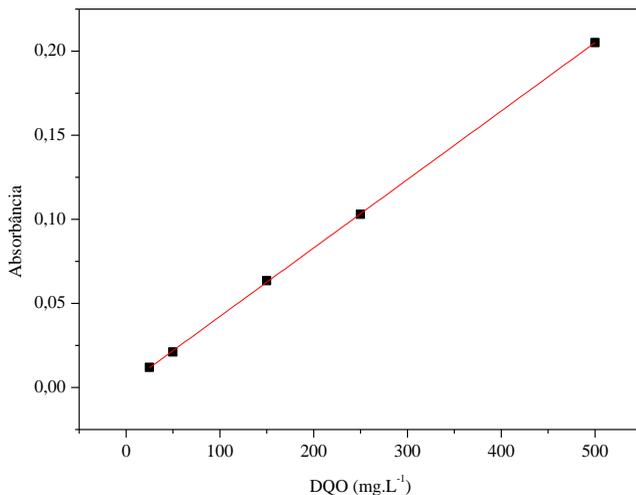


Figura A.21 - Ensaios 1 e 9: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 3, X_2 - 25 °C, X_3 - 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, X_4 - 17,6 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, X_5 - catalisador 5,6 % Fe. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

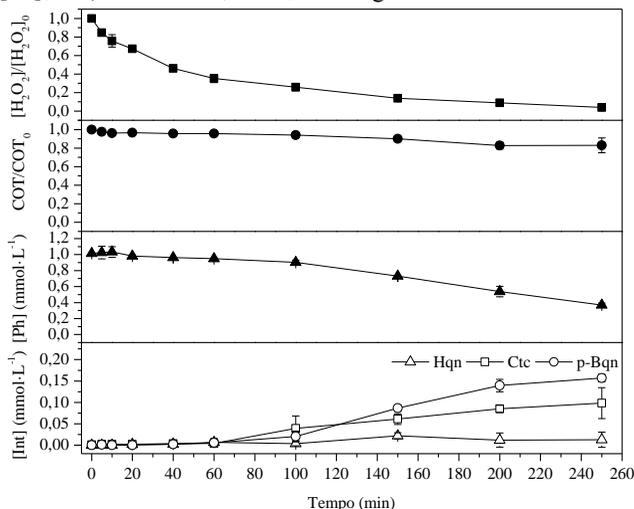


Figura A.22 - Ensaios 2 e 10: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 7, X_2 - 25 °C, X_3 - 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, X_4 - 11,8 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, X_5 - catalisador 1,5 % Fe. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

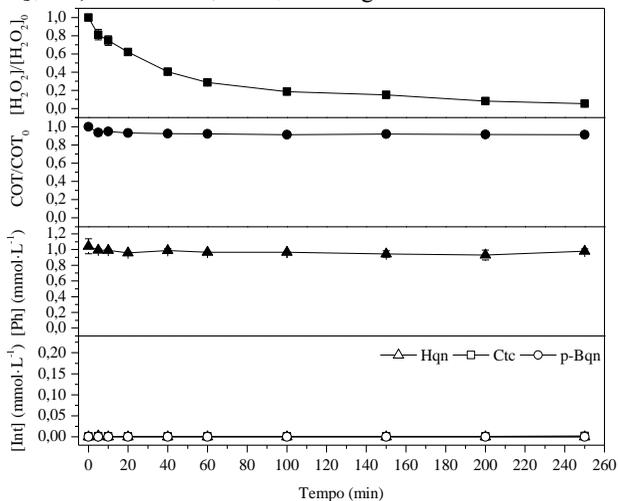


Figura A.23 - Ensaio 3 e 11: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 3, X_2 - 70 °C, X_3 - 2 g·L⁻¹, X_4 - 11,8 mmol·L⁻¹, X_5 - catalisador 5,6 % Fe. Condições iniciais: $[Ph]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $COT_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

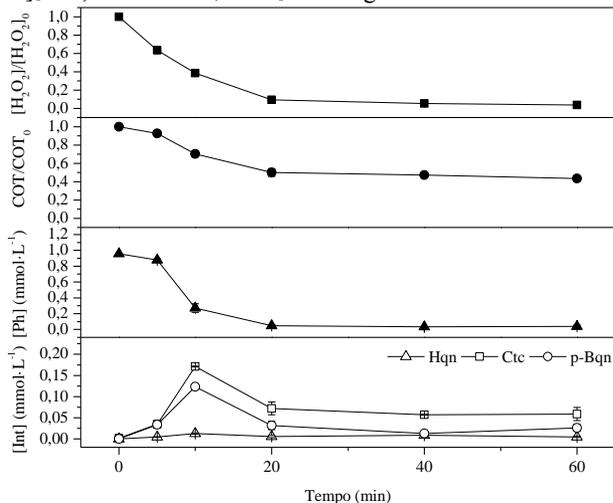


Figura A.24 - Ensaio 4 e 12: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 7, X_2 - 70 °C, X_3 - 2 g·L⁻¹, X_4 - 17,6 mmol·L⁻¹, X_5 - catalisador 1,5 % Fe. Condições iniciais: $[Ph]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $COT_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

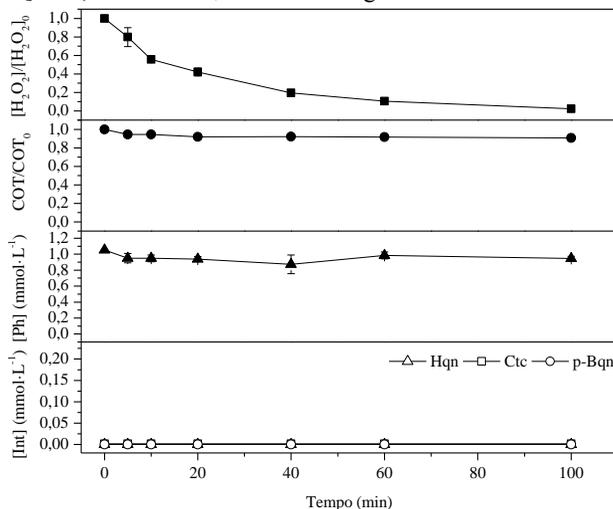


Figura A.25 - Ensaio 5 e 13: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 3, X_2 - 25 °C, X_3 - 10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, X_4 - 17,6 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, X_5 - catalisador 1,5 % Fe. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

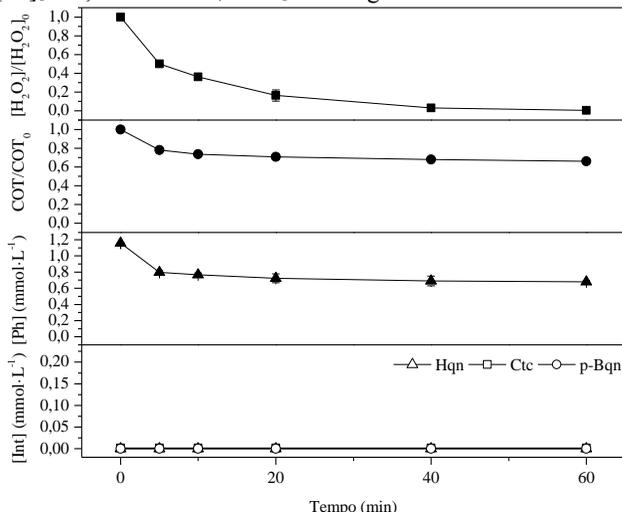


Figura A.26 - Ensaio 6 e 14: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 7, X_2 - 25 °C, X_3 - 10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, X_4 - 11,8 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, X_5 - catalisador 5,6 % Fe. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

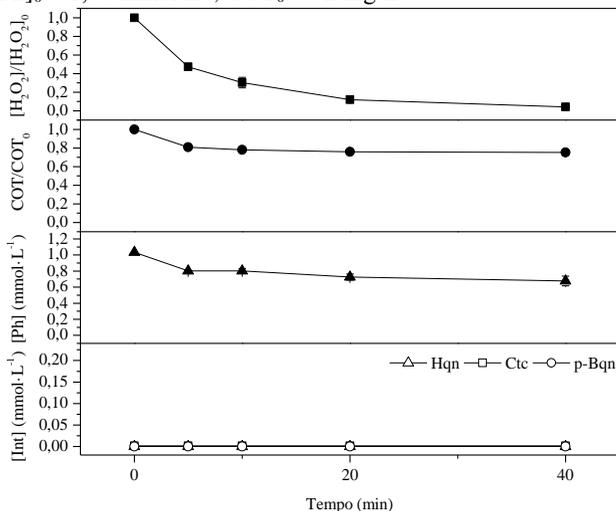


Figura A.27 - Ensaio 7 e 15: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 3, X_2 - 70 °C, X_3 - 10 g·L⁻¹, X_4 - 11,8 mmol·L⁻¹, X_5 - catalisador 1,5 % Fe. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

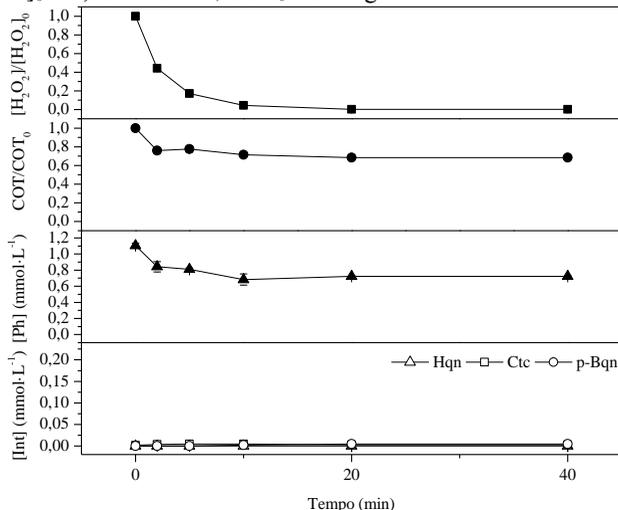


Figura A.28 - Ensaio 8 e 16: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 7, X_2 - 70 °C, X_3 - 10 g·L⁻¹, X_4 - 17,6 mmol·L⁻¹, X_5 - catalisador 5,6 % Fe. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

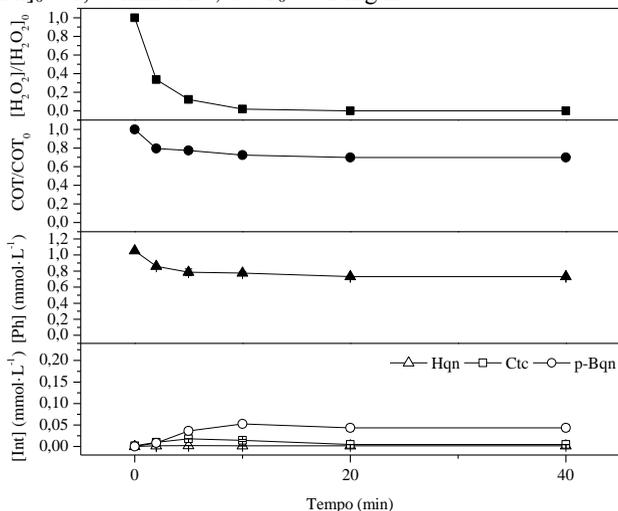


Figura A.29 - Ensaio 1 e 10: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 3, X_2 - 40 °C, X_3 - 1 g·L⁻¹. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Catalisador 5,6 % Fe.

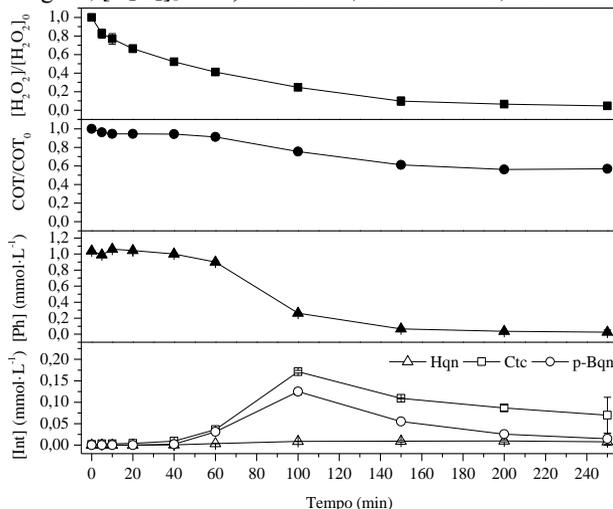


Figura A.30 - Ensaio 2 e 11: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 5, X_2 - 40 °C, X_3 - 1 g·L⁻¹. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Catalisador 5,6 % Fe.

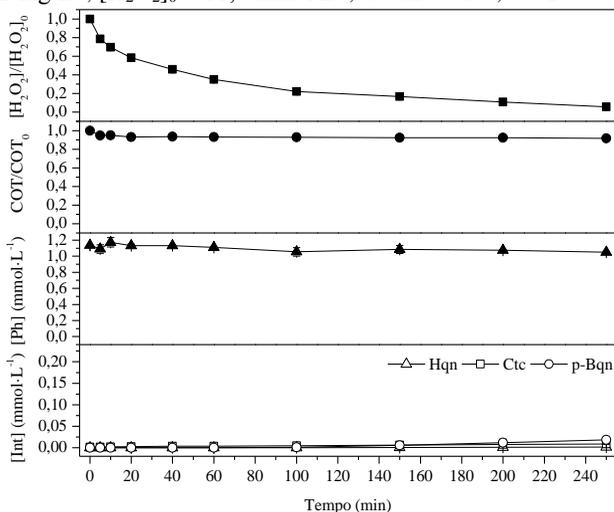


Figura A. 31 - Ensaios 3 e 12: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 3, X_2 - 60 °C, X_3 - 1 g·L⁻¹. Condições iniciais: $[Ph]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $COT_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Catalisador 5,6 % Fe.

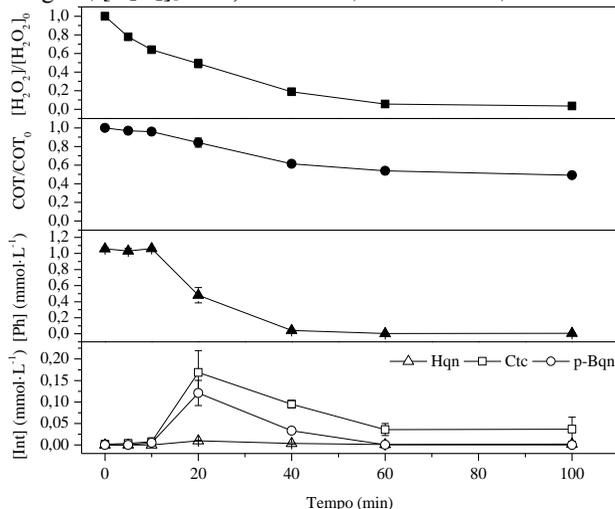


Figura A.32 - Ensaios 4 e 13: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 5, X_2 - 60 °C, X_3 - 1 g·L⁻¹. Condições iniciais: $[Ph]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $COT_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Catalisador 5,6 % Fe.

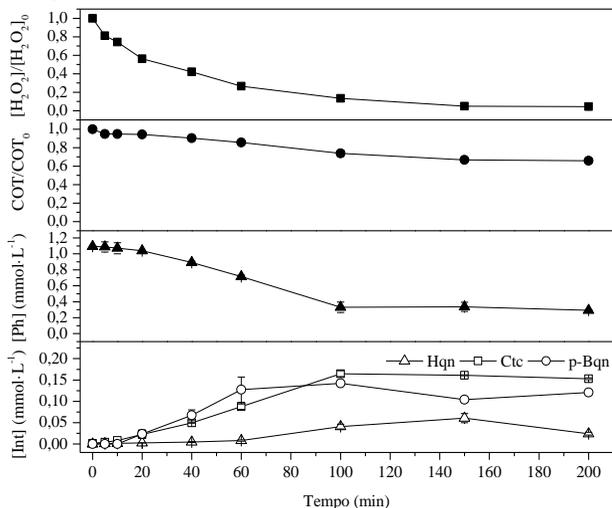


Figura A.33 - Ensaios 5 e 14: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 3, X_2 - 40 °C, X_3 - 3 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Catalisador 5,6 % Fe.

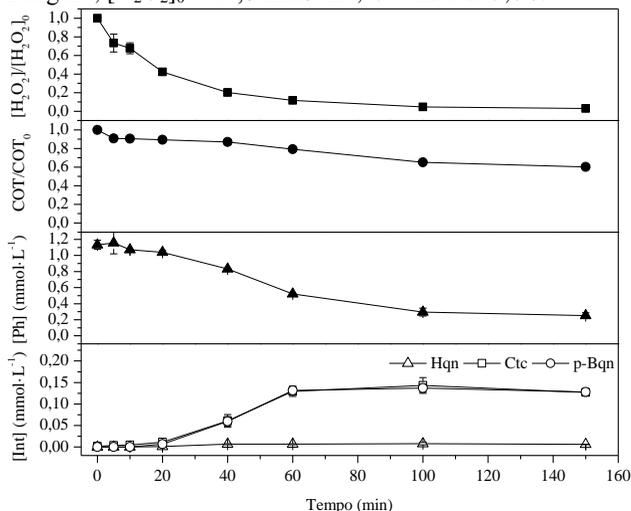


Figura A.34 - Ensaios 6 e 15: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 5, X_2 - 40 °C, X_3 - 3 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Catalisador 5,6 % Fe.

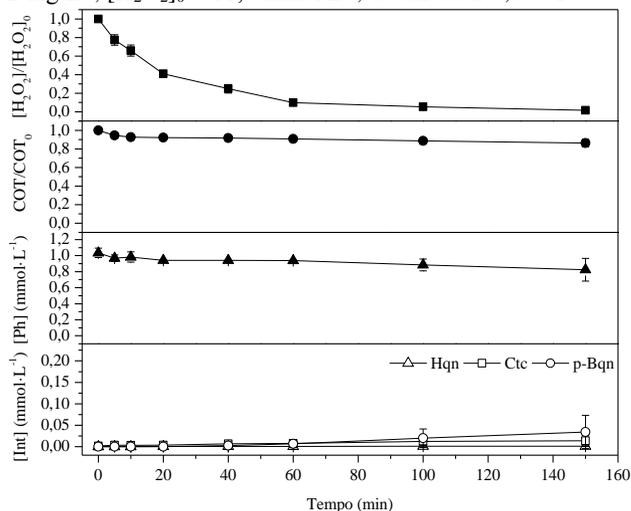


Figura A.35 - Ensaios 7 e 16: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 3, X_2 - 60 °C, X_3 - 3 g·L⁻¹. Condições iniciais: $[Ph]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $COT_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Catalisador 5,6 % Fe.

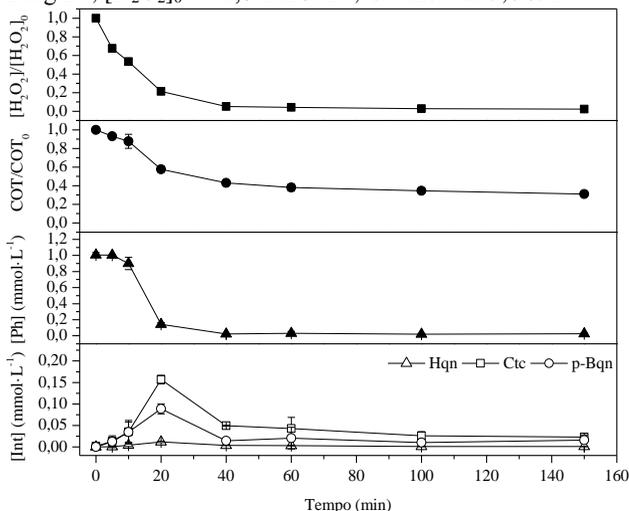


Figura A.36 - Ensaios 8 e 17: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona). Fatores: X_1 - pH 5, X_2 - 60 °C, X_3 - 3 g·L⁻¹. Condições iniciais: $[Ph]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $COT_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Catalisador 5,6 % Fe.

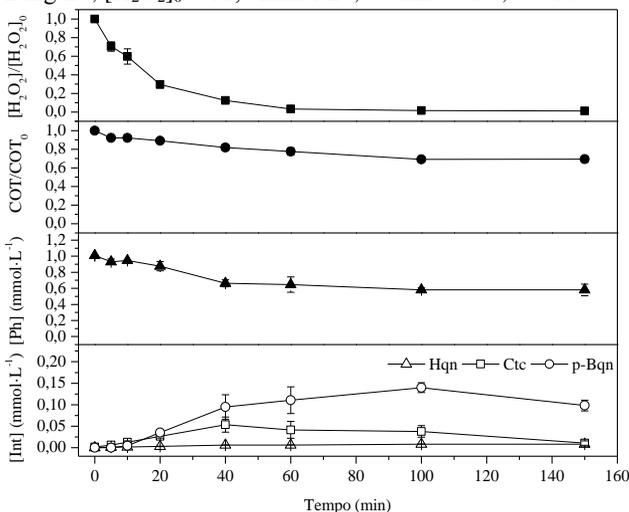
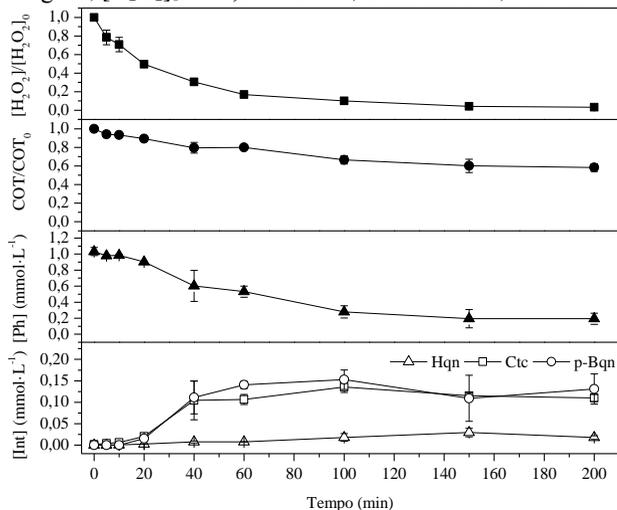


Figura A.37 - Ensaios 9 e 18: Perfil de degradação do fenol, do COT, do consumo de H_2O_2 e da formação dos intermediários de reação ([Int]: *Hqn* - hidroquinona; *Ctc* - catecol; *p-Bqn* - p-benzoquinona. Fatores: X_1 - pH 4, X_2 - 50 °C, X_3 - 2 g·L⁻¹. Condições iniciais: $[\text{Ph}]_0 = 1,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COT}_0 = 72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Catalisador 5,6 % Fe.



APÊNDICE B – Tabelas

Tabela B.1 - Relação de marcas e modelos dos equipamentos e coadjuvantes utilizados.

Equipamento	Marca	Modelo
Balança analítica	Mettler Toledo	AB204-S
Agitador orbital termostatizado	Tecnal	TE-0532
Espectrofotômetro UV-VIS	Femto	UV mini 1240
HPLC - UV	Shimadzu	SPD-10A
TOC Analyzer	Shimadzu	TOC-V CPH
Estufa de secagem	Tecnal	TE-393/1
Mufla	EDG - Equipamentos	3P-S
pHmetro	Quimis	400M2
Reagente	Marca	Modelo
Acetato de Amônio	Nuclear	-
Acetonitrila	J. T. Baker	-
Ácido Acético Glacial P.A.	Synth	-
Ácido Ascórbico	Vetec	-
Ácido Clorídrico 36,5 %	Synth	-
Ácido Nítrico 65 %	Química Moderna	-
Ácido Sulfúrico P. A.	Synth	-
Biftalato de Potássio P. A.	Vetec	-
Catecol	Neon	-
Fenantrolina	Neon	-
Fenol Cristal P. A.	Sigma-Aldrich	-
Hidroquinona	Nuclear	-
Hidróxido de Sódio P. A.	Cromato produtos químicos	-
Metavanadato de Amônio	Neon	-
p-Benzoquinona	Neon	-
Sulfato Ferroso P. A.	Reagen	-

Tabela B.2 - ANOVA para as diferentes temperaturas de tratamento para o processo de pirólise.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	p
Temperatura (°C)	2015,646	2	1007,823	0,0004
Erro	11,178	3	3,726	
Total	2026,824	5		

SQ - Soma dos Quadrados;

GL - Graus de liberdade;

QM - Quadrado médio.

Tabela B.3 - ANOVA para as diferentes concentrações de FeSO₄ do tratamento de impregnação seguido pelo processo de pirólise..

Fonte de variação	SQ	GL	QM	p
Concentração de FeSO ₄ (M)	13423.018	1	13423.018	6.82×10^{-13}
Erro	5693.368	6	948.895	5.81×10^{-10}
Total	19116.386	7		

SQ - Soma dos Quadrados;

GL - Graus de liberdade;

QM - Quadrado médio.

Tabela B.4 - ANOVA para o ajuste dos dados experimentais de Ph_R (%) ao modelo de regressão quadrático. Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador, (X_4) Concentração de H₂O₂, (X_5) Tipo de catalisador ($R^2 = 0,5772$).

Fator	SQ	GL	QM	Teste F	Valor p
X_1	2004,80	1	2004,801	67,37552	0,000036
X_2	2183,23	1	2183,226	73,37186	0,000027
X_3	68,48	1	68,476	2,30127	0,167743
X_4	1503,50	1	1503,501	50,52828	0,000101
X_5	1216,27	1	1216,266	40,87515	0,000211
Falta de ajuste	4872,18	2	2436,091	81,86992	0,000005
Erro puro	238,05	8	29,756		
Total	12086,49				

SQ - Soma dos Quadrados;

GL - Graus de liberdade;

QM - Quadrado médio.

Tabela B.5 - ANOVA para o ajuste dos dados experimentais de COT_R (%) ao modelo de regressão quadrático. Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador, (X_4) Concentração de H_2O_2 , (X_5) Tipo de catalisador ($R^2 = 0,6793$).

Fator	SQ	GL	QM	Teste F	Valor p
X_1	620,01	1	620,010	439,72340	0,000000
X_2	745,29	1	745,290	528,57447	0,000000
X_3	517,56	1	517,563	367,06560	0,000000
X_4	441,00	1	441,000	312,76596	0,000000
X_5	260,82	1	260,823	184,98050	0,000001
Falta de ajuste	1207,13	2	603,563	428,05851	0,000000
Erro puro	11,28	8	1,410		
Total	3803,09	15			

SQ - Soma dos Quadrados;

GL - Graus de liberdade;

QM - Quadrado médio.

Tabela B.6 - ANOVA para o ajuste dos dados experimentais de $\eta_{H_2O_2}$ (%) ao modelo de regressão quadrático. Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador, (X_4) Concentração de H_2O_2 , (X_5) Tipo de catalisador ($R^2 = 0,7624$).

Fator	SQ	GL	QM	Teste F	Valor p
X_1	605,16	1	605,160	213,08451	0,000000
X_2	1343,22	1	1343,223	472,96567	0,000000
X_3	334,89	1	334,890	117,91901	0,000005
X_4	1513,21	1	1513,210	532,82042	0,000000
X_5	759,00	1	759,003	267,25440	0,000000
Falta de ajuste	1397,27	2	698,636	245,99868	0,000000
Erro puro	22,72	8	2,840		
Total	5975,48	15			

SQ - Soma dos Quadrados;

GL - Graus de liberdade;

QM - Quadrado médio.

Tabela B.7 - ANOVA para o ajuste dos dados experimentais de $-r_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) ao modelo de regressão quadrático. Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador, (X_4) Concentração de H_2O_2 , (X_5) Tipo de catalisador ($R^2 = 0,7799$).

Fator	SQ	GL	QM	Teste F	Valor p
X_1	2,13	1	2,126	87,88325	0,000014
X_2	26,31	1	26,312	1087,78015	0,000000
X_3	42,88	1	42,883	1772,86116	0,000000
X_4	4,73	1	4,733	195,66324	0,000001
X_5	2,60	1	2,597	107,36227	0,000007
Falta de ajuste	22,01	2	11,004	454,90834	0,000000
Erro puro	0,19	8	0,024		
Total	100,85	15			

SQ - Soma dos Quadrados;

GL - Graus de liberdade;

QM - Quadrado médio.

Tabela B.8 - ANOVA para o ajuste dos dados experimentais de $[\text{Fe}]_{\text{L}}$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) ao modelo de regressão quadrático. Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador, (X_4) Concentração de H_2O_2 , (X_5) Tipo de catalisador ($R^2 = 0,6945$).

Fator	SQ	GL	QM	Teste F	Valor p
X_1	0,27	1	0,273	3,09860	0,116396
X_2	1,25	1	1,249	14,17387	0,005506
X_3	0,12	1	0,124	1,41030	0,269068
X_4	0,07	1	0,072	0,81216	0,393804
X_5	2,23	1	2,228	25,28261	0,001016
Falta de ajuste	1,03	2	0,515	5,84926	0,027204
Erro puro	0,70	8	0,088		
Total	5,68	15			

SQ - Soma dos Quadrados;

GL - Graus de liberdade;

QM - Quadrado médio.

Tabela B.9 - ANOVA para o ajuste dos dados experimentais de Ph_R (%) ao modelo de regressão quadrático. Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador ($R^2 = 0,9585$).

Fator	SQ	GL	QM	Teste F	Valor p
X_1	11289,06	1	11289,063	642,80376	0,000000
X_2	4837,20	1	4837,203	275,43226	0,000000
X_3	122,10	1	122,103	6,95257	0,027057
X_1X_2	434,72	1	434,723	24,75327	0,000764
X_1X_3	81,90	1	81,902	4,66356	0,059113
X_2X_3	311,52	1	311,523	17,73822	0,002267
Falta de ajuste	581,48	2	290,742	16,55499	0,000965
Erro puro	158,06	9	17,562222		
Total	17816,06	17			

SQ - Soma dos Quadrados;

GL - Graus de liberdade;

QM - Quadrado médio.

Tabela B.10 - ANOVA para o ajuste dos dados experimentais de COT_R (%) ao modelo de regressão quadrático. Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador ($R^2 = 0,9887$).

Fator	SQ	GL	QM	Teste F	Valor p
X_1	2522,55	1	2522,551	471,65172	0,000000
X_2	2287,23	1	2287,231	427,65297	0,000000
X_3	289,85	1	289,851	54,19457	0,000043
X_1X_2	83,27	1	83,266	15,56852	0,003377
X_1X_3	66,02	1	66,016	12,34321	0,006584
X_2X_3	5,41	1	5,406	1,01071	0,340995
Falta de ajuste	11,88	2	5,938	1,11022	0,370720
Erro puro	48,14	9	5,3483333		
Total	5314,33	17			

SQ - Soma dos Quadrados;

GL - Graus de liberdade;

QM - Quadrado médio.

Tabela B.11 - ANOVA para o ajuste dos dados experimentais de $\eta_{H_2O_2}$ (%) ao modelo de regressão quadrático. Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador ($R^2 = 0,9795$).

Fator	SQ	GL	QM	Teste F	Valor p
X_1	4442,22	1	4442,223	496,27610	0,000000
X_2	3249,00	1	3249,000	362,97170	0,000000
X_3	204,49	1	204,490	22,84521	0,001002
X_1X_2	39,69	1	39,690	4,43409	0,064516
X_1X_3	82,81	1	82,810	9,25137	0,013982
X_2X_3	30,80	1	30,803	3,44119	0,096572
Falta de ajuste	88,23	2	44,113	4,92816	0,035854
Erro puro	80,56	9	8,9511111		
Total	8217,80	17			

SQ - Soma dos Quadrados;

GL - Graus de liberdade;

QM - Quadrado médio.

Tabela B.12 - ANOVA para o ajuste dos dados experimentais de $-r_{H_2O_2}$ ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) ao modelo de regressão quadrático. Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador ($R^2 = 0,9402$).

Fator	SQ	GL	QM	Teste F	Valor p
X_1	0,06	1	0,059	46,70045	0,000076
X_2	0,27	1	0,266	211,03523	0,000000
X_3	0,31	1	0,307	243,73458	0,000000
X_1X_2	0,06	1	0,057	45,55213	0,000084
X_1X_3	0,00	1	0,002	1,68040	0,227123
X_2X_3	0,02	1	0,021	16,46731	0,002851
Falta de ajuste	0,03	2	0,017	13,47394	0,001966
Erro puro	0,01	9	0,0012592		
Total	0,76	17			

SQ - Soma dos Quadrados;

GL - Graus de liberdade;

QM - Quadrado médio.

Tabela B.13- ANOVA para o ajuste dos dados experimentais de $[\text{Fe}]_L$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) ao modelo de regressão quadrático. Fatores: (X_1) pH, (X_2) Temperatura, (X_3) Concentração do catalisador ($R^2 = 0,9474$).

Fator	SQ	GL	QM	Teste F	Valor p
X_1	5,05	1	5,051	402,13451	0,000000
X_2	1,70	1	1,697	135,06021	0,000001
X_3	0,15	1	0,154	12,26454	0,006702
X_1X_2	0,04	1	0,035	2,79882	0,128663
X_1X_3	0,00	1	0,000	0,02438	0,879366
X_2X_3	0,03	1	0,030	2,36892	0,158156
Falta de ajuste	0,27	2	0,137	10,89369	0,003948
Erro puro	0,11	9	0,0125611		
Total	7,35	17			

SQ - Soma dos Quadrados;

GL - Graus de liberdade;

QM - Quadrado médio.