

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

ANA PAULA BARBOSA RODRIGUES DE FREITAS

**Aplicação do método estatístico de Taguchi no estudo dos Processos
Oxidativos Avançados ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$) no pré-tratamento de
efluentes fenólicos**

**Lorena – SP
2012**

ANA PAULA BARBOSA RODRIGUES DE FREITAS

**Aplicação do método estatístico de Taguchi no estudo dos Processos
Oxidativos Avançados ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$) no pré-tratamento de
efluentes fenólicos**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Concentração: Processos Catalíticos e Biocatalíticos

Orientador: Prof. Dr^o Messias Borges Silva

Edição reimpressa e corrigida

**Lorena - SP
Maio, 2012**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação

Biblioteca “Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite”

Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Freitas, Ana Paula Barbosa Rodrigues de

Aplicação do método estatístico de Taguchi no estudo dos Processos Oxidativos Avançados ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$) no pré-tratamento de efluentes fenólicos. / Ana Paula Barbosa Rodrigues de Freitas. –ed. reimpr., corr. – 2012.

152 p: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2012.

Orientador: Messias Borges Silva.

1. Processo Oxidativo Avançado 2. Tratamento de efluentes 3. Planejamento de Experimentos. I. Título.

66.094.3 – CDU

Dedico este trabalho ao meu marido Leandro Valim de Freitas e aos meus pais Laércia de Lourdes Barbosa Rodrigues e Euripedes Rodrigues Silva, pelo carinho, apoio e compreensão em todos os momentos e por terem acreditado na realização deste grande desafio e sonho em minha vida.

*A todos que amo e que sempre estiveram ao meu lado.
Obrigada!*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela sua presença constante em minha vida.

Agradeço aos meus pais por semearem sempre que paciência e fé são essenciais para a colheita de bons frutos.

Ao meu esposo, pela compreensão dos finais de semana em que estive ausente para atender as etapas requeridas do mestrado.

Ao Prof. Dr. Messias Borges Silva, pela orientação, amizade, ensinamento e aprendizado ao longo destes anos.

Aos companheiros, especialmente Bruno Moreira e Brandão, do laboratório de Absorção Atômica pelos auxílios durante o projeto.

Aos companheiro do laboratório de meio ambiente, Vinícius, Mateus e Natalya pela apoio e amizade, e em especial para a aluna de iniciação científica Paula Nogueira de Rossi pelo auxílio nas análises, amizade e companheirismo nos momentos cruciais do projeto.

As amigas, Msc Carla Cristina Almeida Loures e Dr^a Ivy dos Santos pelos ensinamentos, incentivos e amizade.

Ao professor, Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira pela disponibilidade de auxiliar nas análises de COT realizadas no Departamento de Engenharia Química da USP/São Paulo.

Aos membros da banca de qualificação, Dr. Luís Fernando Figueiredo Faria, Dr. Márcio Barreto Rodrigues e Dr. Messias Borges Silva pelas sugestões propostas para a melhoria de trabalho.

Aos professores, Dr. Luis Fernando Figueiredo Faria, Dr. Márcio Barreto Rodrigues e Dr. Messias Borges Silva por participarem da Banca de Dissertação.

Aos funcionários dos laboratórios da graduação do Departamento de Engenharia Química, em especial para Mariana, Bruno Cortês e Rosângela

À Brasquip Ambiental devido ao fornecimento do efluente para o estudo.

À Escola de Engenharia de Lorena, pela minha formação acadêmica e pessoal.

Aos amigos e colegas que contribuíram para que este trabalho se concretizasse.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

RESUMO

FREITAS, A. P. B. R. **Aplicação do método estatístico de Taguchi no estudo dos Processos Oxidativos Avançados ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$) no pré-tratamento de efluentes fenólicos.** 2011. 152 p. Dissertação (Mestrado em Ciências), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

O efluente fenólico em estudo apresenta a relação DBO_5/DQO (Demanda Bioquímica de Oxigênio/ Demanda Química de Oxigênio) igual a 0,15, ou seja caracteriza-se por ser um efluente não biodegradável. No tratamento inicial do efluente utilizou-se ozônio, na presença do sal de ferro II proveniente da solução de sulfato ferroso heptaidratado $0,82 \text{ mol. L}^{-1}$ e do peróxido de hidrogênio, que possui a finalidade catalítica na formação dos radicais hidroxilas, com alto poder de oxidação da matéria orgânica. Nesta etapa foi estudado a união dos processos oxidativos O_3/UV e Foto-Fenton, Foram tratados 3 L do efluente fenólico *in natura* em um reator fotocatalítico com lâmpada ultravioleta. Em todos os experimentos o pH e a temperatura do meio reacional foram controlados. Os experimentos foram executados segundo um planejamento de Taguchi L_{16} , no qual a variável entrada de maior importância para a degradação da matéria orgânica foi o peróxido de hidrogênio. As variáveis respostas analisadas foram a concentração do Carbono Orgânico Total, Demanda Química de Oxigênio e Fenóis Totais. No planejamento de Taguchi L_{16} foram selecionadas as variáveis significativas para o processo de degradação do efluente fenólico, a fim de serem otimizadas através do Método de Superfície de Resposta (MSR Foto-Fenton e O_3/UV). O método de otimização MSR Foto-Fenton foi eficiente na degradação do composto fenólico, sendo assim a melhor condição experimental da planilha de otimização foi a de número 10 e corresponde a uma redução de $\text{COT}= 54,68\%$, $\text{DQO}=78,73\%$ e Fenóis Totais= $98,1\%$. Os parâmetros controlados do processo para essa condição foram: $\text{pH}=3$, temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, potência ultravioleta de 28 W e reagente Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2= 48,3\text{g}$ e $\text{Fe}^{+2}=5,95\text{g}$), que corresponde a relação mássica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ igual a 8.

Palavras-chave: Processo Oxidativos Avançados. Tratamento de Efluentes. Planejamento de Experimentos.

ABSTRACT

FREITAS, A. P. B. R. **Application of Taguchi statistical methods in the study of Advanced Oxidation Processes ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$) in the pre- treatment in phenolic wastewater.** 2011. 152 p. Dissertation (Master of Science in Chemical Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

The phenolic effluent in this study has the rate DBO_5/DQO (Biochemical Oxygen Demand / Biochemical Oxygen Demand) equal to 0.15, which is characterized by an effluent to be non-biodegradable. In the initial treatment of phenol was used ozone in the presence of iron salt II from the solution of ferrous sulfate heptahydrate 0.82 mol. L^{-1} and hydrogen peroxide, which has the purpose in the catalytic formation of hydroxyl radicals with high oxidation power of organic matter. In this stage, was studied the union of the oxidative process O_3/UV and Photo-Fenton. The effluent was treated about 3 L about in a photocatalytic reactor with UV lamp. In all experiments, the pH and temperature of the reaction medium were control. The experiments are being carried out to a Taguchi L_{16} design, in which the input variable of greatest importance to the degradation of organic matter was hydrogen peroxide. The response variable analyzed was given by the concentration of Total Organic Carbon (TOC) and Chemical Oxygen Demand (COD) and Total Phenols (FT). In planning Taguchi L_{16} significant variables were selected for the degradation process of phenolic wastewater in with purpose of to be optimized by Response Surface Method (RSM Photo-Fenton and O_3/UV). The optimization method was efficient photo-Fenton degradation of phenolic compound, so the best experimental condition spreadsheet optimization was the number 10 and corresponds to a reduction of $\text{TOC} = 54.68\%$, $\text{COD} = 78,73\%$ and $\text{Total Phenols} = 98.1\%$. The controlled process parameters for this condition were: $\text{pH} = 3$, temperature of 30°C , power of 28 W ultraviolet and Fenton reagent ($\text{H}_2\text{O}_2 = 48,3\text{g}$ and $\text{Fe}^{+2} = 5,95\text{g}$), corresponding to mass ratio $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{+2} = 8$.

Keywords: Advanced Oxidation Process. Wastewater. Design of Experiments.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Fluxograma das leis e órgãos gestores e fiscalizadores que regulam o uso dos recursos hídricos no Brasil.....	34
Figura 2 -	Fatores influentes em um processo.....	59
Figura 3 -	Forno de aquecimento resistivo e termocontrolado utilizado na digestão dos tubos de DQO.....	66
Figura 4 -	Reator tubular utilizado para o tratamento fotoquímico.....	67
Figura 5 -	Layout do procedimento experimental para o tratamento com POA's.....	68
Figura 6 -	Layout interno do Pulmão do sistema.....	69
Figura 7 -	Filtração das alíquotas para retirado do Ferro.....	70
Figura 8 -	Gerador de O ₃ , vazão medida por rotâmetro, cilindro de oxigênio introduzindo o gás pela mangueira superior, saída da mistura gasosa O ₂ +O ₃ pela mangueira inferior.....	71
Figura 9 -	Esquema para quantificação de ozônio em função da vazão de oxigênio de entrada e da potência do ozonizador.....	72
Figura 10 -	Efluente fenólico <i>in natura</i>	79
Figura 11 -	Decantação da amostra após a experimentação.....	85
Figura 12 -	Amostras após processos de Filtração.....	85
Figura 13 -	Gráfico linear do Arranjo Ortogonal L ₁₆	87
Figura 14 -	Efeitos principais das medidas de variação percentual de COT no tratamento do efluente fenólico.....	94
Figura 15 -	Efeitos principais das medidas de variação percentual de DQO no tratamento do efluente fenólico.....	97
Figura 16 -	Efeitos principais das medidas de variação percentual de Fenóis Totais no tratamento do efluente fenólico.....	100
Figura 17 -	Estimativa dos efeitos (ao nível de 95% de confiança) através do gráfico de pareto das variáveis resposta para o reagente Fenton na remoção de COT (%)......	104
Figura 18 -	Superfície de resposta (a) e curvas de nível (b), que relaciona a quantidade mássica de Fe ⁺² e de H ₂ O ₂ para a remoção de COT (%)......	106

Figura 19 -	Estimativa dos efeitos (ao nível de 95% de confiança) através do gráfico de pareto das variáveis resposta para o reagente Fenton na remoção de DQO (%).	108
Figura 20 -	Superfície de resposta (a) e curvas de nível (b), que relaciona a quantidade mássica de Fe^{+2} e de H_2O_2 para a remoção de DQO (%).	109
Figura 21 -	Estimativa dos efeitos (ao nível de 95% de confiança) através do gráfico de pareto das variáveis resposta para o reagente Fenton na remoção de Fenóis Totais (%).	111
Figura 22 -	Superfície de resposta (a) e curvas de nível (b), que relaciona a quantidade mássica de Fe^{+2} e de H_2O_2 para a remoção de Fenóis Totais (%).	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Propriedades físico-químicas do fenol.....	31
Tabela 2 -	Processo Fenton e Foto-Fenton na degradação dos compostos fenólicos.....	33
Tabela 3 -	Fronteiras das classes do IQA.....	36
Tabela 4 -	Potencial de redução de alguns compostos.....	39
Tabela 5 -	Sistemas explorados para a produção do radical hidroxila.....	40
Tabela 6 -	Valores de pH ótimo para o tratamento de diferentes poluentes com reagente Fenton.....	54
Tabela 7 -	Características Físico-Químicas do efluente <i>in natura</i>	80
Tabela 8 -	Porcentagem de degradação da matéria orgânica do efluente fenólico através das análises exploratórias.....	84
Tabela 9 -	Fatores de controle e níveis para estudo exploratório do tratamento do efluente fenólico.....	86
Tabela 10-	Arranjo Ortogonal L ₁₆ de Taguchi em 2 níveis, para o tratamento do efluente fenólico com processo Foto-Fenton e Ozônio.....	87
Tabela 11-	Fatores de controle e níveis para o estudo de otimização (MSR Foto- Fenton).....	89
Tabela 12-	MSR para o processo Foto-Fenton.....	89
Tabela 13-	Fatores de controle e níveis para o estudo de otimização (MSR O ₃ /UV)..	90
Tabela 14-	MSR para o processo O ₃ /UV.....	90
Tabela 15 -	Vazão mássica efetiva do ozônio em função da potência e vazão de entrada de O ₂ no ozonizador.....	91
Tabela 16 -	Quantidade de ozônio reagida para cada condição experimental do planejamento L ₁₆	92
Tabela 17 -	Arranjo ortogonal de Taguchi L ₁₆ para a porcentagem de remoção de COT.....	93
Tabela 18 -	Análise de variância do arranjo ortogonal de Taguchi L ₁₆ obtida para a remoção de COT (%). ..	95

Tabela 19 -	Arranjo ortogonal de Taguchi L ₁₆ para a porcentagem de remoção de DQO.....	96
Tabela 20 -	Análise de variância do arranjo ortogonal de Taguchi L ₁₆ obtida para a remoção de DQO(%).....	98
Tabela 21 -	Arranjo ortogonal de Taguchi L ₁₆ para a porcentagem de remoção de Fenóis Totais (%).....	99
Tabela 22 -	Análise de variância do arranjo ortogonal de Taguchi L ₁₆ obtida para a remoção de Fenóis Totais (%).....	101
Tabela 23 -	MSR Foto-Fenton para a remoção de COT (%).....	103
Tabela 24 -	Análise de variância do MSR Foto-Fenton obtida para a remoção de COT (%).....	105
Tabela 25 -	MSR Foto-Fenton para a remoção de DQO (%).....	107
Tabela 26 -	Análise de variância do MSR Foto-Fenton obtida para a remoção de DQO (%).....	108
Tabela 27 -	MSR Foto-Fenton para a remoção de Fenóis Totais (%).....	110
Tabela 28 -	Análise de variância do MSR Foto-Fenton obtida para a remoção de Fenóis Totais (%).....	111
Tabela 29 -	MSR O ₃ /UV para a remoção de DQO (%) e COT (%).....	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
CETESB	Companhia de Tecnológica de Saneamento Ambiental
CONAMA	Companhia Nacional de Meio Ambiente
CI	carbono inorgânico
CO	carbono orgânico
CO ₂	dióxido de carbono
COT	carbono orgânico total
DOE	Design of experiments
DBO ₅	demanda bioquímica de oxigênio
DQO	demanda química de oxigênio
eq L ⁻¹	equivalente por litro
Fe ²⁺	íon ferroso
FT	fenóis totais
E°HO•/HO	Potencial REDOX do radical hidroxila
H ₂ O ₂	peróxido de hidrogênio
H	hora
L	litro
mol L ⁻¹	mol por litro
% m/m	percentagem massa massa
% m/v	percentagem massa volume
nm	nanômetro
MSR	Método de Superfície de Resposta
ppb	partes por bilhão
ppm	partes por milhão
POA	Processo Oxidativo Avançado
UV	ultra-violeta
O ₃	ozônio
O ₂	oxigênio
•OH	Radical Hidroxila
W	watts
mM	mili molar
M	molar (mol L ⁻¹)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	29
2. REVISÃO DA LITERATURA	30
2.1 Efluente fenólico	30
2.1.1 Indústrias fenólica.....	31
2.1.2 Legislação Ambiental.....	34
2.1.2.1 Qualidade das Águas	35
2.2 Processos de Tratamento de Efluentes	39
2.2.1 Processos Oxidativos Avançados	39
2.2.2 Reações do radical hidroxila e a geração de compostos intermediários.....	40
2.2.2.1 Abstração do átomo de hidrogênio.....	41
2.2.2.2 Adição eletrofílica.....	41
2.2.2.3 Transferência eletrônica.....	42
2.2.2.4 Reações radical-radical.....	42
2.2.3 Vantagens dos Processos Oxidativos Avançados.....	43
2.2.4 Desvantagens dos processos oxidativos avançados	43
2.2.5 Processos homogêneos.....	44
2.2.5.1 Processo H_2O_2/UV	44
2.2.5.2 Ozonização.....	45
2.2.5.2.1 Sistema O_3/UV	46
2.2.5.2.2 Sistemas O_3/H_2O_2	47
2.2.5.2.3 Sistemas O_3/OH^\cdot	47
2.2.5.2.4 Sistema $O_3/H_2O_2/UV$	47
2.2.5.2.5 Ozonização Catalítica.....	48
2.2.5.3 Processo Fenton.....	49
2.2.5.4 Processo Foto-Fenton.....	51

2.3 Fatores que influenciam o processo Fenton e Foto-Fenton.....	54
2.3.1 Influência do pH.....	54
2.4.4.4.2 Influência do peróxido de hidrogênio	55
2.4.4.4.3 Influência do ferro.....	56
2.3.4 Efeito da temperatura.....	56
2.3.5 Efeito da agitação.....	56
2.4 Razão de biodegradabilidade (DBO ₅ /DQO).....	57
2.5 Planejamento de experimentos.....	57
2.5.1 Método de Taguchi	58
2.5.2 Método de Superfície de Resposta.....	60
3 OBJETIVOS	64
4 MATERIAIS E MÉTODOS	65
4.1 Amostragem e preservação.....	65
4.2 Reagentes.....	65
4.3 Equipamentos.....	66
4.4 Tratamento do efluente com Processos Oxidativos Avançados	67
4.4.1 Processo oxidativo para a degradação da matéria orgânica do efluente fenólico.....	67
4.4.2 Reação de ozonização catalítica.....	70
4.4.2.1 Aferição do ozonizador.....	71
4.4.2.2 Quantificação da concentração de O ₃	72
4.4.2.3 Determinação da vazão mássica de ozônio na vazão O ₂ +O ₃ do ozonizador.....	73
4.5.1 Metodologias Analíticas.....	74
4.5.1 Determinação do pH.....	74
4.5.2 Demanda química de oxigênio (DQO).....	74
4.5.3 Determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO ₅).....	75

4.5.4 Determinação de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV).....	75
4.5.5 Determinação de íon ferro (Fe_{+2}).....	75
4.5.6 Determinação do nitrogênio.....	76
4.5.7 Determinação de fósforo total.....	76
4.5.8 Determinação de peróxido de hidrogênio residual.....	76
4.5.9 Determinação de óleos e graxas.....	76
4.5.10 Análise do carbono orgânico total (COT).....	77
4.5.11 Medida de turbidez.....	77
4.5.12 Determinação de fenóis.....	78
4.5.13 Determinação de cloretos.....	78
4.5.14 Determinação de cor.....	78
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
5.1 Caracterização do efluente bruto.....	79
5.2 Delineamento experimental para a degradação da matéria orgânica do efluente fenólico por POA.....	80
5.2.1 Cálculo estequiométrico do volume da solução de H_2O_2	80
5.2.2 Estimativa das concentrações de íons ferrosos usados no tratamento Foto-Fenton.....	82
5.2.3 Experimentos com a adição de soluções de ferro e peróxido durante a reação fotocatalítica.....	82
5.2.4 Cálculo da concentração da solução de ferro (II).....	83
5.2.5 Experimentos iniciais com a adição da solução de ferro.....	83
5.2.6 Remoção do ferro.....	84
5.3 Aplicação do método de Taguchi (Arranjo Ortogonal L_{16}).....	85
5.4 Método de Superfície de Resposta.....	88

5.5 Cálculos para a aferição do ozonizador.....	90
5.6 Resultados do Arranjo Ortogonal de Taguchi L ₁₆ para a remoção do Carbono de COT.....	92
5.7 Resultados do Arranjo Ortogonal de Taguchi L ₁₆ para a remoção da DQO.....	96
5.8 Resultados do Arranjo Ortogonal de Taguchi L ₁₆ para a remoção de Fenóis Totais (FT).....	98
5.9 Otimização do processo de Taguchi (Foto-Fenton e O ₃ /UV) pelo MSR(Fe ⁺² /H ₂ O ₂)...	102
5.9.1 Resultados do MSR (Fe ⁺² /H ₂ O ₂) para a remoção de COT.....	103
5.9.2 Resultados do MSR (Fe ⁺² /H ₂ O ₂) para a remoção da DQO.....	107
5.9.3 Resultados do MSR (Fe ⁺² /H ₂ O ₂) para a remoção de Fenóis Totais (FT).....	110
5.9.4 Resultados do MSR (O ₃ /UV) para a degradação da matéria orgânica do efluente fenólico.....	113
6 CONCLUSÃO.....	115
REFERÊNCIAS.....	116
ANEXOS.....	127

1 INTRODUÇÃO

A degradação do meio ambiente é consequência dos despejos de efluentes industriais de maneira inadequada, situação que tem acarretado sérios problemas de contaminação em vários países do mundo. O consumo global de água está duplicando a cada 20 anos, ou seja, este índice em relação ao crescimento da população mundial está mais elevado (HAN et al., 2009).

Os processos industriais produzem uma grande variedade de moléculas que podem poluir o ar e a água, pois acarretam impactos negativos para os ecossistemas e para os seres humanos. Estes são ocasionados pelos compostos poluentes que apresentam características tóxicas, cancerígenas, e também propriedades mutagênicas (BUSCA et al., 2008).

Os fenóis são compostos tóxicos aos microorganismos e podem ser difíceis de serem removidos do sistema através de tratamentos biológicos ou por processos naturais no ambiente aquático (DOOCEY et al., 2004). O tratamento de águas residuárias contendo compostos fenólicos pode ser realizado através de métodos baseados nos princípios de oxidação química, sedimentação, filtração por membranas, osmose, ionização, precipitação e coagulação dentre outros (LIN; JUANG, 2009).

O tratamento de resíduos perigosos e a presença de poluentes orgânicos na água têm aumentado o uso de alternativas para as matrizes ambientais como a utilização dos Processos Oxidativos Avançados para o tratamento de águas residuárias (SEGURA et al., 2009).

Os processos oxidativos avançados (POA's) são considerados uma tecnologia de tratamento de água altamente competitiva, contribuindo assim para a eliminação dos poluentes orgânicos não tratáveis pelos métodos tradicionais (OLLER; MALATO; SANCHEZ-PÉREZ, 2011).

Os POA's UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe, O₃, O₃/Fe, O₃/TiO₂, UV-O₃/H₂O₂/Fe; são amplamente utilizados na degradação de efluentes. Estes processos são caracterizados pela geração de radicais livres que degradam a matéria orgânica, sendo assim, os compostos poluentes são mineralizados ou convertidos em outros de cadeia menor ou menos nocivos, os quais podem ser submetidos posteriormente à um tratamento biológico (THIRUVENKATACHARI et al., 2007).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Efluente fenólico

O fenol é um composto aromático monosubstituído que em seu estado puro, existe sob a forma de cristais esbranquiçados ou incolores. O componente puro é misturado à água e vendido comercialmente na forma líquida. O fenol desprende um odor doce irritante detectável para a maioria das pessoas em concentrações de 40 ppb no ar e entre 1 e 8 ppm na água. É menos volátil que a água e moderadamente solúvel na mesma (EPA, 2002).

Os efluentes fenólicos caracterizam-se por apresentar elevada toxicidade e baixa biodegradabilidade (BORGHEI; HOSSEINI, 2004; KENNEDY et al., 2007).

O fenol é um composto que apresenta alta solubilidade, estabilidade e toxicidade em água, sendo assim muito utilizado como parâmetro em estudos de avaliação da água e do tratamento de águas residuárias (JIANG et al., 2010).

Segundo Mahamuni e Adewuyi (2010), o fenol é produzido através de compostos de resinas fenólicas, processos de síntese orgânica, combustão da madeira, produtos petrolíferos e degradação natural de compostos orgânicos, resíduos e compostos contendo benzeno.

O fenol produz muitos efeitos adversos sobre o ecossistema aquático, mesmo em pequenas concentrações (AGARWAL et al., 2009). Este composto em concentrações superiores a 2 mg L^{-1} são tóxicos para os peixes, e em concentrações na faixa de $10\text{-}100 \text{ mg L}^{-1}$ resultam na morte de plantas aquáticas no prazo de 96 h (LANOUILLE, 1977). Os compostos fenólicos podem ocasionar modificações do DNA e provocar mutações em células de mamíferos e microorganismos (KAJITVICHYANUKUL; LU; JAMROENSAN, 2008).

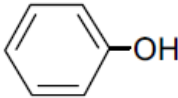
A oxidação de compostos fenólicos é uma alternativa viável para o tratamento de efluentes com uma alta carga orgânica. (PERA-TITUS et al., 2004).

Rosatto et al. (2001), pesquisaram os compostos fenólicos em amostras de interesse ambiental utilizando biossensores amperométricos. Neste trabalho, os diferentes

compostos fenólicos utilizados foram o p-cresol, catecol, hidroquinona, 4-clorofenol, 2-clorofenol, resorcinol, fenol, vanilina, 2-amino-4-clorofenol, tirosina entre outros.

Os compostos fenólicos caracterizam como substâncias altamente poluentes e algumas propriedades físico-químicas estão apresentadas na Tabela 1(EPA, 2002).

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do fenol

Propriedades	Características
Sinônimos	hidroxibenzeno, fenil hidratado, mono fenol, benzenol, oxibenzeno e álcool fênico
Solubilidade em água em g/L a 25 °C	84
Pressão de Vapor a 25°C	0.3513
Fórmula Empírica	C ₆ H ₆ O
Estrutura Química	

Fonte: EPA (2002)

2.1.1 Indústria fenólica

O fenol é um dos compostos orgânicos mais comuns e é encontrado como efluentes de muitas indústrias, tais como as de refino de petróleo, petroquímicas, produtos farmacêuticos, pesticidas, tintas, indústrias têxteis, fabricação de produtos químicos orgânicos entre outras (GOGATE, 2008).

Segundo Villela (2006), a indústria papelreira é caracterizada por efluentes oriundos de compostos químicos orgânicos tóxicos como os fenóis. O composto fenólico organoclorado é um dos efluentes gerados pela indústria papelreira e são provenientes da etapa do branqueamento da celulose (SCHNEIDER; MÜHLEN, 2011).

As indústrias dos compostos fenólicos consomem grandes volumes de água e produtos químicos para o processamento dos produtos. Os reagentes químicos utilizados são muito diferentes em sua composição química, variando de compostos poliméricos inorgânicos à produtos orgânicos (CHRISTIE, 2007).

A composição diversificada dos efluentes fenólicos pode limitar a eficiência de muitos processos convencionais de tratamento. Nas indústrias têxteis, é comum a presença de EDTA, tensoativos, enzimas, corantes, metais e outros compostos orgânicos, que podem afetar a proliferação de microorganismos e dificultar os tratamentos biológicos (NEAMTU et al., 2003).

Os processos de tratamento como: coagulação, seguida de separação por flotação ou sedimentação são muito eficientes na remoção de material particulado de diversos efluentes. No entanto, para a remoção de cor e compostos orgânicos é necessária a aplicação de tratamentos complementares (PUPO NOGUEIRA et al., 2007).

Os corantes utilizados na indústria de tinta são comumente usados para o tingimento de fibras de poliamida, assim como, seda, lã e acrílicos modificados (FAN; HOSKOTE; HOU, 2004).

A degradação dos efluentes fenólicos provenientes da indústria de tintas é dificultada pela sua origem sintética e complexidade da estrutura molecular. Cerca de 90% dos 4000 corantes testados pela *Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry (ETAD)* apresentaram elevados valores de toxicidade (ROBINSON et al., 2001). As características químicas dos efluentes provenientes da indústria têxtil acarretam preocupações para a sociedade e com a saúde pública, e também é um assunto de grande interesse científico (ARSLAN-ALATON, 2007).

Segundo Pupo Nogueira et al. (2007), a degradação de compostos fenólicos pode ser realizada por processos alternativos, que são os POA's (Fenton e foto-Fenton). A eficiência dos processos na mineralização destes compostos pode ser avaliada conforme a Tabela 2.

Segundo Britto e Rangel (2008), os processos oxidativos são uma tecnologia promissora no tratamento de águas residuárias contendo compostos fenólicos. A degradação dos compostos fenólicos foi realizada através da aplicação dos diferentes processos de oxidação e possibilitaram a oxidação dos fenóis, a fim de degradar a matéria orgânica e minimizar o impacto ambiental.

Tabela 2 - Processo Fenton e Foto-Fenton na degradação dos compostos fenólicos

Matriz	Alvo	Eficiência
Efluente da indústria têxtil	Pigmentos azo: CI amarelo restivo 84 e CI vermelho reativo 120	98% de descoloração
	Corante Remazol Red 120	98% de descoloração e 92% de remoção de DQO
	120	
Efluente da indústria papelreira	Carga orgânica	88% de remoção de COT
Efluente da indústria petroquímica	Compostos fenólicos	95% de remoção de fenóis
Efluente da indústria farmacêutica	Compostos fenólicos e DQO	90% de remoção de DQO
Efluente de indústria do beneficiamento de azeite	Compostos fenólicos , DQO e DBO ₅	76% de remoção de DQO 40% de DBO ₅ e de 100% de Fenóis,
Efluente de indústria de tintas	Carga orgânica e compostos fenólico	75% de remoção de COD
Efluente de indústria de pesticidas	Formetanato metamidofos, propamocarb, DDT, DMT	80% de remoção de COT
Efluente da indústria de processamento de cortiça	Compostos fenólicos e aromáticos	98% de remoção de COT e 75% de Fenóis

DQO: Demanda química de Oxigênio; DBO₅: Demanda Bioquímica de Oxigênio após 5 dias; COT: Carbono Orgânico Total; COD: Carbono Orgânico Dissolvido

Fonte: PUPO NOGUEIRA et al. (2007)

Os POA's são técnicas altamente competitivas para a remoção dos compostos orgânicos poluentes; os fenóis. Os processos de oxidação avançada podem ser aplicados em etapas de pré ou pós tratamento dos efluentes, a fim de reduzir a recalcitrância desses compostos (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

2.1.2 Legislação ambiental

O sucesso ecológico de uma nação fundamenta-se na elaboração e cumprimento da leis que regularizam o uso do meio. Para determinar qual será o nível de tratamento desejado para uma estação de tratamento de esgoto, deve-se obedecer a Resolução 430 do Conselho Nacional de Meio Ambiente, e decretos e normas de órgãos estaduais (CETESB, 2007). Na Figura 1 é representado um fluxograma das leis e órgãos gestores e fiscalizadores que regulam o uso dos recursos hídricos no Brasil (JUCHEN, 2001).

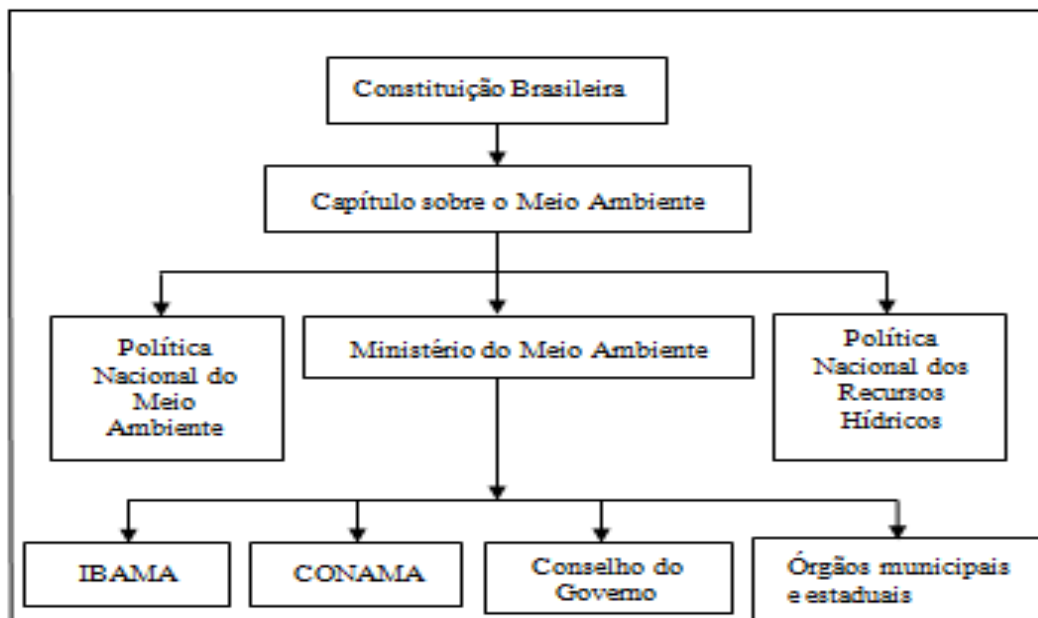


Figura 1 - Fluxograma das leis e órgãos gestores e fiscalizadores que regulam o uso dos recursos hídricos no Brasil

Fonte: JUCHEN (2001)

A Resolução CONAMA 430/11, publicada em 13 de maio de 2011, dispõe a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais, bem como, estabelece padrões de lançamentos de efluentes. Já a legislação para o Estado de São Paulo sobre a emissão de efluentes, é fiscalizada pela CETESB-Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental e determina que efluentes de qualquer fonte poluidora somente podem ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos d'água desde que obedeçam as condições estabelecidas pela Legislação Ambiental (CETESB, 2007). A quantificação dos materiais presentes na água estão detalhados no ANEXO A e no ANEXO B, de acordo com o Artigo 18 da CETESB e a Resolução CONAMA, respectivamente.

Os critérios para a classificação das águas de acordo com a quantidade de materiais presentes é realizado pela Resolução Federal CONAMA (CETESB, 2007).

2.1.2.1 Qualidade das águas

A poluição das águas pode ser ocasionada pela destinação incorreta de efluentes, o que compromete a qualidade destes sistemas aquáticos. Os resíduos destinados de maneira incorreta são: os efluentes domésticos (poluentes orgânicos biodegradáveis, nutrientes e bactérias); os industriais (resíduos orgânicos e inorgânicos, dependendo da atividade industrial realizada) e, também pela carga difusa urbana e agrícola (fertilizantes, defensivos agrícolas) (CETESB, 2007).

O estudo da qualidade da água de rios nos países tem se tornado um problema nos últimos anos devido à escassez progressiva deste recurso (ONGLEY, 1998). O monitoramento da qualidade da água e a tomada de decisões qualitativas com base em dados é um desafio para os estudiosos da área, desde a etapa da coleta da amostra, armazenagem, processamento até a análise e interpretação dos resultados (LERMONTOV et al., 2008).

O Índice de Qualidade das Águas (IQA) avalia as variáveis a serem utilizadas - o peso relativo e a condição com que se apresenta cada parâmetro, segundo uma escala de valores ponderados conforme Equação 1. O IQA utiliza os seguintes parâmetros para o cálculo da qualidades das águas, e esses são: Temperatura, pH, Oxigênio Dissolvido, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO5), Coliformes Termotolerantes, Nitrogênio Total, Fósforo Total, Resíduo Total e Turbidez. O resultado obtido é expresso em um

valor numérico variando de 0 a 100 e divididos em 5 faixas de qualidade da água conforme Tabela 3 (CETESB, 2007).

$$IQA = \prod_{i=1}^n q_i^{w_i} \quad (1)$$

Onde:

IQA= Índice de Qualidade das Águas, um número entre 0 a 100;

q_i = qualidade do i -ésimo parâmetro, um número entre 0 a 100, obtido respectivamente da “curva média da variação de qualidade”, em função de sua concentração ou medida;

w_i = peso correspondente ao i -ésimo parâmetro, um número entre 0 e 1, atribuído em função da sua importância para a conformação global de qualidade, sendo que:

$$\sum_{i=1}^n w_i = 1$$

em que:

n = número de variáveis que entram no cálculo do IQA.

Tabela 3 - Fronteira das classes do IQA

Categoria	Ponderação
Ótimo	$79 < IQA \leq 100$
Boa	$51 < IQA \leq 79$
Regular	$36 < IQA \leq 51$
Ruim	$19 < IQA \leq 36$
Péssima	$IQA \leq 19$

Fonte: CETESB (2007)

A demanda bioquímica de oxigênio (DQO) é o parâmetro fundamental para o controle da poluição das águas realizadas pelos microorganismos. Nas águas naturais, a DBO₅ representa a demanda potencial de oxigênio dissolvido que poderá ocorrer devido à estabilização dos compostos orgânicos biodegradáveis, o que pode diminuir os níveis de oxigênio nas águas abaixo dos exigidos pelos peixes, levando-os à morte, bem como a biota como um todo (PIVELLI; MORITA, 1996; LIMA et al., 2006).

A DQO é a medida da capacidade de consumo de oxigênio pela matéria orgânica presente na água, e também é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais. A DQO é muito útil quando utilizada juntamente com a DBO, para observar e, de uma certa forma, avaliar a biodegradabilidade de despejos (HU; GRASSO, 2005).

Na determinação da DQO, a reação de oxi-redução é realizada em sistema fechado com o uso do dicromato de potássio, devido à sua elevada capacidade de oxidação, à sua aplicabilidade em grande variedade de amostras e à facilidade de operação (PEIXOTO et al., 2008).

Os resultados da DQO, que utiliza o dicromato de potássio como agente de oxidação, de uma amostra são superiores aos de DBO, pois o poder de oxidação do dicromato de potássio é maior se comparado com a ação dos microorganismos, exceto raríssimos casos, como hidrocarbonetos aromáticos e piridina. Na DBO mede-se apenas a fração biodegradável, quanto mais este valor se aproximar da DQO, significa que mais facilmente biodegradável será o efluente (PIVELI; MORITA, 1996; HU; GRASSO, 2005; AQUINO et al., 2006).

Segundo Piveli e Morita (1996), os estudos de caracterização de esgotos sanitários de efluentes industriais e as determinações das concentrações de diversas frações de sólidos resultam em um quadro geral de distribuição de partículas, com relação ao tamanho (sólidos em suspensão e dissolvidos) e à natureza (fixos ou minerais e voláteis ou orgânicos).

Sperling (2005) define os sólidos como substâncias contaminantes para a água, sendo classificados de acordo com as suas características físico-químicas. Os aspectos físicos classificam os sólidos em dissolvidos e em suspensão, enquanto a química é realizada em sólidos voláteis e não voláteis (fixos ou inertes):

- **Sólidos dissolvidos** se caracterizam por apresentar partículas de menores dimensões;

- **Sólidos em suspensão** são partículas de maiores dimensões;
- **Sólidos voláteis** representam uma estimativa da matéria orgânica;
- **Sólidos não voláteis** representam a matéria inorgânica ou mineral.

No controle operacional de sistemas de tratamento de esgotos, algumas frações de sólidos assumem grande importância. Em processos biológicos aeróbios, como os sistemas de lodos ativados e de lagoas aeradas, bem como, em processos anaeróbios, os sólidos em suspensão voláteis são utilizados para estimar a concentração de microorganismos decompositores da matéria orgânica (PIVELI; MORITA, 1996).

Os compostos de nitrogênio constituem-se em nutrientes para os microorganismos dos processos biológicos. São como macronutrientes, pois depois do carbono, o nitrogênio é o elemento exigido em maior quantidade pelas células (BRAILE; CAVALCANTE, 1993).

Os compostos nitrogenados quando descarregados nas águas naturais, juntamente com o fósforo e outros nutrientes presentes nos despejos, provocam o enriquecimento do meio, tornando-o mais fértil e possibilitam o crescimento em maior extensão dos seres vivos que os utilizam, especialmente as algas (PIVELI; MORITA, 1996).

Segundo Rosseau, Vanrolleghem e Pawn (2004), quando as descargas de nutrientes são muito grandes, ocorre o florescimento muito intenso de gêneros que predominam em cada situação em particular, processo que é chamado de eutrofização. Estas grandes concentrações de algas podem trazer prejuízo aos usos dessas águas, prejudicando seriamente o abastecimento público ou causando poluição por morte e decomposição.

A eutrofização de sistemas aquático pode ser evitada por intermédio do estudo de parâmetros toxicológicos. A toxicologia é a ciência que estuda os efeitos nocivos produzidos pelas substâncias químicas sobre os organismos vivos. Assim, o indivíduo humano, os animais e as plantas podem estar expostos a uma grande variedade de substâncias químicas. Estas podem ser desde metais e substâncias inorgânicas até moléculas orgânicas muito complexas (CETESB, 2007).

2.2 Processo de tratamento de efluentes

2.2.1 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos e os métodos eletroquímicos são desenvolvidos para tratar os contaminantes da água potável e dos efluentes industriais. Os processos de oxidação são baseados na geração de espécies reativas, como os radicais hidroxila (\bullet OH). Estes radicais degradam uma ampla variedade de poluentes orgânicos, de forma rápida e não-seletiva. O radical \bullet OH é instável e deve ser gerado *continuamente "in situ"*, através de reações químicas ou fotoquímicas (OLIVER; HYUNOOK; PEN-CHI, 2000). A Tabela 4 apresenta o potencial de redução de vários compostos e, pode-se observar que após o flúor, o radical hidroxila é a espécie que apresenta maior potencial de oxidação (DOMÈNECH et al., 2001).

Tabela 4 – Potencial de redução de alguns compostos

Espécie	E^0 Redução (V, 25 °C) ¹
Flúor (F ₂)	3,03
Radical hidroxila (\bullet OH)	2,80
Oxigênio atômico (O ₂)	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Radical perhidroxila (HO ₂ \bullet)	1,70
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Bromo (Br ₂)	1,09
Iodo (I ₂)	0,54

Fonte: DOMÈNECH et al. (2001)

¹ Os potenciais referem-se ao eletrodo padrão de hidrogênio.

A matéria orgânica (MO) presente no sistema é atacada pelo radical hidroxila no instante em que ele é gerado, e em consequência desse processo os compostos poluentes presentes no efluente é degradado a outros produtos intermediários conforme descrito na Equação 2 (KHATAEE; VATANPOUR; AMANI-GHANDIM, 2009).



Segundo Kusic, Koppivanac e Srsan (2007), o alto potencial padrão de redução do radical hidroxila possibilita a oxidação de uma ampla variedade de compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos.

Segundo Domènech et al. (2001), os radicais hidroxila podem ser produzidos por diferentes processos oxidativos avançados; que são os sistemas homogêneos e os heterogêneos; e podem ser divididos em dois grupos: processos não fotoquímicos e os processos fotoquímicos. A Tabela 5 apresenta os processos descritos anteriormente para a produção do radical hidroxila.

Tabela 5 – Sistemas explorados para a produção de radical hidroxila

	Com Irradiação	Sem Irradiação
Sistemas Homogêneos	O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	O_3/OH^-
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$
Sistemas Heterogêneos	*Sc/ O_3/UV	Eletro-Fenton
	*Sc/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	-
	*Sc/ UV	-

Fonte: MORAIS (2005)

*Sc: semicondutor (ZnO , TiO_2 , entre outros).

No tratamento de efluentes fenólicos, os processos de oxidação avançada são altamente aplicados e bastante eficientes (FATTA-KASINOS; VASQUEZ; KÜMMERER, 2011). As técnicas de tratamento este efluente são realizadas com a finalidade de aumentar a sua biodegradabilidade (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

2.2.2 Reações do radical hidroxila e a geração de compostos intermediários

A oxidação dos compostos orgânicos; representados por RH, RX e PhX; pelo radical hidroxila ocorre através de mecanismos de abstração de prótons, transferência de

elétrons e adição radicalar (Equações 3, 4 e 5). Os mecanismos consistem na geração de compostos intermediários que iniciam a degradação da cadeia carbônica até gás carbônico (CO₂), água e sais inorgânicos (MORAIS, 2005).



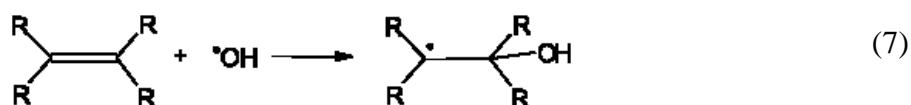
2.2.2.1 Abstração do átomo de hidrogênio

Segundo Pupo Nogueira et al.(2007) a abstração de prótons consiste na oxidação de compostos orgânicos pela abstração de hidrogênio gerando radicais orgânicos (Equação 3). Em seguida, ocorre a adição de oxigênio molecular formando mais radicais peróxido (Equação 6), e os intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando a mineralização do efluente.

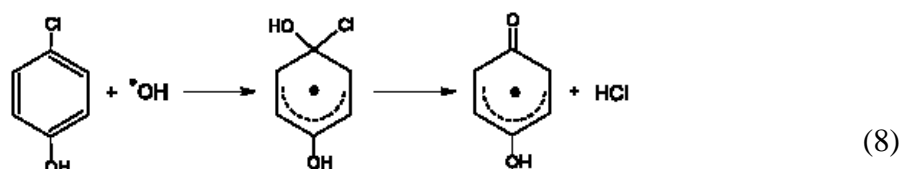


2.2.2.2 Adição eletrofílica

A adição eletrofílica de radical hidroxila geralmente ocorre com hidrocarbonetos insaturados ou compostos aromáticos. A Equação 7, mostra a adição do radical hidroxila em compostos orgânicos que apresentam as ligações π , resultando na formação de radicais orgânicos (PUPO NOGUEIRA et al., 2007) .



Pupo Nogueira et al. (2007) mostraram que a rápida descloração de clorofenóis também é interpretada pela adição eletrofílica gerando outras espécies: os íons cloreto (Equação 8).



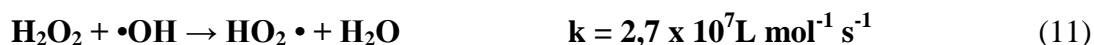
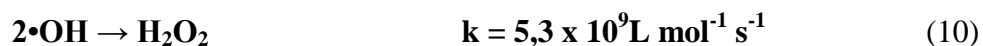
2.2.2.3 Transferência eletrônica

Reações de transferência eletrônica ocorrem quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (Equação 9) (PUPO NOGUEIRA et al., 2007).



2.2.2.4 Reações radical-radical

Outras reações radiculares também podem ocorrer (Equações 10 e 11), no entanto, são indesejáveis do ponto de vista de oxidação dos compostos orgânicos, pois consomem radicais $\cdot\text{OH}$, prejudicando a eficiência do processo de fotodegradação (PUPO NOGUEIRA et al., 2007).



2.2.3 Vantagens dos Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados apresentam uma série de vantagens quando comparados aos processos oxidativos convencionais (GABARDO FILHO, 2005; DOMÈNECH et al ., 2001).

- São capazes de assimilar grande variedade de compostos orgânicos;
- Mineralização completa dos poluentes;
- São utilizados na destruição de compostos refratários resistentes a outros tratamentos, como por exemplo o biológico;
- Podem ser integrados a outros processos como pré ou pós tratamento;
- São utilizados em efluentes com alto grau de toxicidade que podem ocasionar uma certa dificuldade de tratamento no processo biológico;
- Possibilitam o tratamento in situ;
- Formam subprodutos intermediários de reação que sendo submetidos à um pós tratamento podem ser mineralizados;
- Melhoram as propriedades organolépticas da água tratada;
- Apresentam alto poder oxidante com elevada cinética de reação.

2.2.4 Desvantagens dos Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos não podem ser aplicados a qualquer tipo de resíduo. Algumas condições restringem sua aplicação, e estas são as seguintes (DOMÈNECH et al., 2001; MORAIS, 2005):

- Alguns processos não estão disponíveis em escalas apropriadas;
- Os custos podem ser elevados, devido ao consumo energético;
- Alguns tipos não são aplicáveis a efluentes com alta capacidade orgânica, turbidez, ótica ou cor.

2.2.5 Processos homogêneos

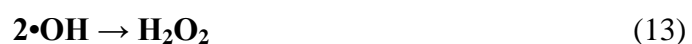
2.2.5.1 Processos H₂O₂/ UV

A radiação ultravioleta tem se tornado uma tecnologia alternativa em instalações de tratamento de água. A vantagem deste sistema é devido à segurança tecnológica, pois não necessita do tratamento e controle de produtos químicos perigosos. A desinfecção do sistema é imediata e demonstra um baixo custo de investimento inicial e operacional (RIVAS et al., 2010).

Uma das maneiras de formação do radical hidroxila é através do uso de peróxido de hidrogênio, um forte agente oxidante, com potencial padrão de redução de 1,78 V. Através da irradiação UV, ocorre a quebra homolítica da molécula de H₂O₂ produzindo radicais hidroxila, conforme Equação 12 no comprimento de onda de 254 nm (DOMÈNECH et al., 2001).



Segundo Makhotkina, Preis e Parkhomchuk (2008), em um processo de oxidação avançada existe a possibilidade de recombinação dos radicais hidroxila devido às reações de competição que ocorrem no meio reacional, o que acarreta na transformação dos radicais hidroxila em excesso em moléculas de H₂O₂, conforme Equação 13.



Alnaizy e Akgerman (2000) estudaram a degradação de compostos fenólicos utilizando o processo oxidativo avançado UV/ H₂O₂. Neste processo os parâmetros: pH, temperatura e razão molar entre peróxido e fenol foram avaliados. No planejamento

experimental a razão molar de peróxido e fenol na reação deve estar na faixa de 100 a 250, pH constante e temperaturas na faixa de 27°C a 45° C, a fim de otimizar a cinética de degradação de fenóis.

2.2.5.2 Ozonização

O ozônio é uma importante tecnologia aplicada, tanto no tratamento de águas de abastecimento, como residuárias. O seu elevado potencial de oxidação é aplicado como um oxidante capaz de reduzir e/ou remover inúmeros parâmetros de poluição ambiental, tais como: cor, concentração de fenóis, toxicidade, etc (ASSALIN; DURÀN, 2007).

O ozônio apresenta instabilidade, aproximadamente 3 segundos na fase gasosa, o que impede a armazenagem, tornando necessária sua geração *in situ* (MAHMOUD; FREIRE, 2007; KUNZ, 1999).

Os diferentes processos utilizados para a geração de ozônio, o mais difundido é o método de descarga por efeito corona, sendo atualmente o mais utilizado em ozonizadores disponíveis comercialmente. Neste método, o ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos, submetidos a uma elevada diferença de potencial (aproximadamente 10 kV). Isto causa a dissociação do oxigênio, sendo a formação do ozônio consequência da recombinação de espécies radicalares de oxigênio, com moléculas de oxigênio presentes no sistema (KUNZ, 1999).

A molécula de ozônio possui uma geometria triangular, no qual o átomo de oxigênio central utiliza orbitais sp^2 para formar ligações com os demais átomos de oxigênio. Os orbitais pz dos três oxigênios são utilizados para formar uma ligação não localizada, sendo que as duas ligações desta molécula são equivalentes, com comprimentos iguais e de ordem de ligação igual a 1,5. As reações de degradação de compostos orgânicos poluentes, o ozônio tende a reagir preferencialmente com compostos insaturados como os alquenos, alquinos e anéis aromáticos, por exemplo. O ozônio é o reagente clássico usado em reações orgânicas para quebrar ligações duplas carbono-carbono via mecanismo de Criegee ou simplesmente ozonólise (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

Segundo Saviranta et al. (2010), a degradação de compostos fenólicos presentes na planta *Trifolium Pratense* L foram realizadas através do ozônio. O ozônio aplicado ao

processo em taxas reduzidas possibilitou a geração de compostos individuais, a fim de otimizar a aplicação da *Trifolium Pratense L* em diversos setores biotecnológicos.

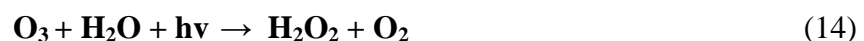
A aplicação do ozônio como um pré-tratamento no processo oxidativo foi realizada, a fim de avaliar a biodegradabilidade dos compostos 4-cresol, 4-nitrofenol e 2-clorofenol. Na análise experimental foi avaliado o tempo de reação para a degradação dos compostos, sendo também estudados os intermediários de reação (HSU; YANG; CHEN, 2004).

O ozônio é eficiente na degradação de corantes, pois auxilia na remoção da coloração destes compostos (WU; WANG, 2001). A aplicação do ozônio para a remoção da carga orgânica é mais restrita, já que a eficiência obtida é reduzida neste caso (SZPYRKOWICZ; JUZZOLINO; KAUL, 2001).

2.2.5.2.1 Sistema O₃/UV

O efeito provocado pela ação conjunta do O₃ com irradiação UV tem sido amplamente estudado, pois se torna interessante na medida em que coexistem três processos de degradação: a fotólise direta, a ozonização direta e a oxidação por radicais hidroxila, que geram reações rápidas e não seletivas (OELLER; DEMEL; WEINBERGER, 1997).

A conversão inicia-se com a fotólise do ozônio produzindo peróxido de hidrogênio. Em seguida, o íon hidroperóxido (HO₂⁻) pode reagir com ozônio para produzir O₃⁻ e radicais hidroxilas. Estas espécies iniciam uma reação em cadeia e, como resultado tem-se a formação de compostos normalmente refratários à simples ozonização que são rapidamente convertidos a CO₂ e H₂O (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Uma forma simplificada de expressar a reação envolvida nesse sistema esta descrita conforme a Equação 14.



2.2.5.2.2 Sistema O₃/H₂O₂

Os processos que utilizam ozônio também podem ser combinados com peróxido de hidrogênio. A reação inicial ocorre através da transferência eletrônica do peróxido de hidrogênio, produzindo o íon hidroperóxido. Na segunda etapa, este íon reage com o ozônio e forma os radicais hidroxilas, e à partir desta formação ocorre a geração de radicais hidroxila que seguem o mecanismo autocatalítico (TEIXEIRA ; JARDIM, 2004). A Equação 15 expressa a reação deste sistema:



2.2.5.2.3 Sistema O₃/ OH⁻

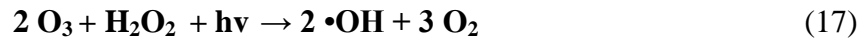
O ozônio em meio aquoso é submetido a um pH neutro a alto, pode sofrer decomposição e originar o ânion hidroxila, sendo que a reação entre O₃ e OH⁻ desencadeia uma série de reações radiculares que levam à formação de radicais hidroxila. A reação é bastante complexa e pode ser influenciada por fatores experimentais, natureza e concentração das espécies químicas presentes. A reação está descrita conforme a Equação 16 (MAHMOUD; FREIRE,2007).



2.2.5.2.4 Sistema O₃/H₂O₂/UV

Este é o método mais efetivo para o tratamento de efluentes altamente poluentes, pois caracteriza-se por poder levar à completa mineralização de muitos compostos tóxicos em um tempo relativamente curto (WU; RUDY; SPARK, 2000; CARR ; BAIRD, 2000).

As equações representativas para este tipo de tratamento estão representadas nas Equações 17 e 18.



Segundo Mahmoud e Freire (2007), a decomposição do ozônio é realizada através de vários mecanismos. A etapa inicial deste processo é chamada de iniciação, no qual a reação entre o íon hidroxila e o ozônio leva a formação do ânion radical superóxido O_2^- e do radical hidroperoxila $\text{HO}_2\cdot$, conforme a Equação 19.



O radical hidroperoxila apresenta um equilíbrio ácido- básico conforme a Equação 20:



2.2.5.2.5 Ozonização Catalítica

Em um primeiro momento, ozonização catalítica pode ser considerada como um processo homogêneo, que é baseado na ativação do ozônio por íons metálicos presentes em solução aquosa. Num segundo momento, como um processo heterogêneo na presença de óxidos metálicos ou óxidos metálicos suportados. Ozonização catalítica corresponde em um método efetivo na remoção de vários compostos orgânicos presentes em água e

em efluentes aquosos. Contudo, esse método é empregado principalmente em escala laboratorial (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓŁEK; NAWROCKI, 2003).

Os catalisadores propostos para o processo homogêneo de ozonização catalítica são metais de transição como Fe^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} , Ag^{+1} , Cr^{+3} , Zn^{+2} . A natureza do metal de transição aplicado determina não somente a taxa de reação, mas, também, a seletividade e o consumo do ozônio (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓŁEK; NAWROCKI, 2003)

Martins e Quinta-Ferreira (2009) estudaram a ozonização catalítica de ácidos fenólicos. Os catalisadores Mn/Ce/O foram utilizados neste procedimento experimental e submetidos à diferentes condições. Os resultados do tratamento demonstram que esse processo é eficiente na degradação de efluentes fenólicos, pois foi obtida uma remoção de 50% da carga orgânica total (COT) depois de 120 minutos de reação.

Zhu e Xu (2004) estudaram o processo de ozonização catalisado pelo íon Fe^{+3} visando à degradação do fenol. Os autores optaram pela DQO como variável resposta, visto que este parâmetro engloba compostos intermediários da degradação e não somente o fenol. Neste trabalho, verificou-se a influência do pH do meio (2,8 e 3,9), da concentração do íon metálico (0, 5, 10 e 25 mg L^{-1}) e do tempo do processo (10 e 20 min) na eficiência da remoção da DQO. Neste experimento conseguiram eficiência máxima de redução da DQO de 55,36 % com tempo de ozonização de 20 min, pH igual a 2,8 e concentração de ferro igual a 10 mg L^{-1} .

2.2.5.3 Processo Fenton

O Processo Fenton é um processo oxidativo avançado que gera radicais $\bullet\text{OH}$ altamente reativos. Esta reação é de grande interesse na remediação de águas contaminadas por poluentes tóxicos (JIANG et al., 2010).

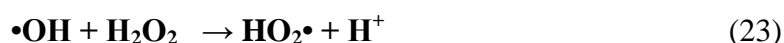
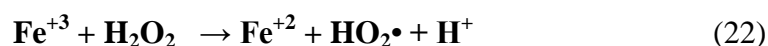
Nas últimas décadas, a reação Fenton foi introduzida nos processos de tratamento de águas residuárias, e a degradação através deste processo foi comprovada. Uma variedade de compostos orgânicos refratários podem ser degradados de maneira eficaz, sendo que não produzem substâncias tóxicas no meio aquático (NEYENS; BAEYENS, 2003; PERA-TITUS et al., 2004).

A reação Fenton é um processo de oxidação catalítica homogênea usando uma mistura de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com íons ferrosos (Fe^{2+}) ou complexos férricos (Fe^{3+}) em meio ácido. Esta degradação é realizada pela geração de radicais altamente reativos através da decomposição catalítica do H_2O_2 . Neste processo a degradação do formaldeído (H_2CO) foi superior a 90%, sendo obtida através dos seguintes parâmetros operacionais: 1 a 2 horas de reação, pressão atmosférica, temperatura igual a 25° e razão molar entre H_2O_2 : $\text{H}_2\text{CO} > 6$, (AGARWAL et al., 2009).

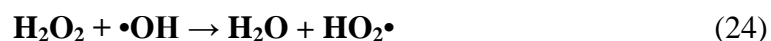
O mecanismo de degradação da reação Fenton está demonstrado conforme a Equação 21 (FREIRE et al., 2000).



Segundo Martins, Rossi e Quinta-Ferreira (2010), adicionalmente a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio envolve a formação do radical hidroperoxila conforme a Equação 22 e 23.



As reações de oxidação podem ocorrer entre o radical hidroxila e o peróxido de hidrogênio formando o radical hidroperoxido (Equação 24). Na ausência de um substrato ou na prevalência de altas concentrações de Fe^{+2} , o radical hidroxila formado pode oxidar o íon ferroso a íon férrico, como na Equação 25 (MARTINS; ROSSI; QUINTA-FERREIRA, 2010).





As espécies de ferro existem em solução aquosa (Fe^{+2} , Fe^{+3}) como aquo-complexos (GUEDES, 2000). A reação (Equação 22) mostra que o ferro atua como catalisador, porém, como a redução do Fe^{+3} é geralmente mais lenta que a oxidação do Fe^{+2} , o ferro existe em solução principalmente sobre a forma de Fe^{+3} (CARDEÑA, 2009).

Segundo Chamarro, Marcos e Esplugas (2001), o reagente Fenton foi utilizado na degradação de diferentes compostos fenólicos (ácido fórmico, fenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol e nitrobenzeno) em solução aquosa. A relação estequiométrica encontrada foi de 0,5 mol de composto orgânico/mol de peróxido de hidrogênio, exceto para o ácido fórmico. O tratamento eliminou as substâncias tóxicas, e por conseguinte aumentou a biodegradabilidade do efluente.

Segundo Karci et al. (2012), a degradação do composto 2,4-diclorofenol foi realizada pelo processo Fenton. Neste processo a remoção da carga orgânica foi de 53%, sendo utilizados 40 mM de H_2O_2 , tempo de reação igual a 90 minutos e pH constante.

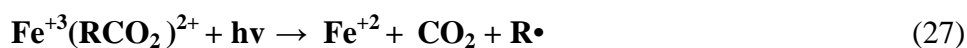
O processo Fenton possibilitou a degradação de compostos aromáticos (fenol e 4-nitrofenol), EDTA, ácido oxálico e ácido acético. Os fatores utilizados para a oxidação destes compostos foram: H_2O_2 (30% m/v), $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$ e concentração de Fe^{+2} igual a 0,8 mM. A remoção de COT para os compostos em estudo foram: 75-80% para os compostos aromáticos, 20-25% para o ácido acético e valores menores que 10% para o EDTA e ácido oxálico (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009).

2.2.5.4 Processo Foto-Fenton

O processo Foto-Fenton apresenta elevada eficiência para o estudo de efluentes contendo elevada carga orgânica (GERNJAK et al., 2007; MACIEL et al., 2004; MORAES et al., 2004). A oxidação de compostos orgânicos sob a irradiação UV na presença de íon férrico em meio ácido foi verificada na década de 50, quando foi postulado que a transferência eletrônica iniciada pela irradiação resultava na geração de radicais $\bullet\text{OH}$, responsáveis pelas reações de oxidação (BATES; URI, 1953).

A reação Foto-Fenton é uma tecnologia eficaz para o tratamento de compostos orgânicos em águas residuárias, através dos processos oxidativos avançados. O interesse nestes processos de oxidação tem aumentado recentemente, devido à sua capacidade para destruir uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos. Os principais reagentes, o catalisador de Ferro e peróxido de hidrogênio, também são menos dispendiosos e relativamente mais fáceis e seguros de manusear do que outros oxidante ou produtos químicos (NAVARRO; ICHIKAWA; TATSUMI, 2010).

O processo Fenton produz radicais hidroxila à partir da reação do H_2O_2 com os íons de ferro. A emissão simultânea de fótons aumenta a velocidade da reação e atinge a mineralização completa, até mesmo para os ácidos orgânicos recalcitrantes. Esta degradação é atribuída à regeneração do íon ferroso (Fe^{+2}) conforme demonstrado na Equação 26. Os íons férricos (Fe^{+3}) são irradiados, e ocorre a promoção de um elétron que se liga ao metal, o que implica na redução de Fe^{+3} a Fe^{+2} e oxidação do ligante, conforme Equação 27 (GHISELLI et al, 2004;. KAVITHA; PALAMIVELU, 2004).



Os processos Fenton e Foto-Fenton são catalisados por íons $\text{Fe}^{+2} / \text{Fe}^{+3}$, sendo considerados que estes íons podem ser hidrolisados formando hidróxidos insolúveis. O pH do meio tem um papel muito importante nas reações envolvidas, o que conseqüentemente, afeta a velocidade da degradação dos compostos orgânicos. Esta influência do pH foi avaliada em diversos trabalhos, tendo sido observado que uma estreita faixa de pH, entre 2,5 e 3,0, proporciona uma máxima eficiência de degradação (PARSONS, 2005).

Navarro, Ichikawa e Tatsumi.(2010) estudaram a oxidação com Foto-Fenton para a degradação de compostos fenólicos e a remoção subsequente dos íons ferro. Numa razão molar de fenol:Fe(II): H_2O_2 na proporção de 1:0,5:15, o resultado da análise de COT mostrou uma mineralização quase completa de fenol, depois de 2 horas a um pH controlado em 3. Os subprodutos de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, particularmente o ácido oxálico, foram destruídos.

Segundo Huang et al. (2010), a degradação dos compostos fenólicos foi altamente eficiente através do processo Foto-Fenton. A melhor condição experimental apresentou uma porcentagem de remoção da carga orgânica igual a 98%, no qual os parâmetros utilizados foram: pH=3, 5mg L⁻¹ de Fe⁺², 1080 mg L⁻¹ de H₂O₂ e lâmpadas com comprimento de onda de 365nm.

Segundo Monteagudo et al. (2011) a degradação dos compostos fenólicos pode ser obtida através do sistema Foto-Fenton, no qual as variáveis independentes foram as potências das lâmpadas (UV-C 50W e UV-A 75W), tempo reacional e temperatura. A concentração inicial do composto fenólico era 20 mg L⁻¹, e os fatores mantidos constantes neste processo foram: pH=4, concentração de peróxido de 400 mg L⁻¹ e íons ferrosos de 20 mg L⁻¹. A melhor condição experimental demonstrou uma remoção de COT de 88% para tempo de reação de 60 minutos e temperatura igual a 28° C.

Poulopoulos et al. (2008) estudaram a oxidação fotoquímica do 2-clorofenol através do sistema Foto-Fenton. As concentrações dos reagentes utilizadas no processo foram variadas, sendo o composto fenólico entre as faixas de 150 a 3000 mg L⁻¹, os íons férricos entre 6 e 112 mg L⁻¹ e peróxido de hidrogênio entre 0 e 10316 mg L⁻¹. Os resultados obtidos para remoção de COT foram: 31% na ausência de íons férricos e 95% para o sistema Foto-Fenton em 150 minutos de reação e concentração de ferro igual a 28 mg L⁻¹.

A oxidação de uma mistura de três pesticidas foi realizada pelo processo Foto-Fenton e Eletro-Fenton. No processo Foto-Fenton, os parâmetros fundamentais foram as concentrações iniciais de H₂O₂ e Fe⁺³, no qual sob condições ótimas de operação a reação Foto-Fenton se processou por 2 horas e a remoção de COT foi de 90%, enquanto que para o processo Eletro-Fenton foram necessárias 8 horas de reação (ABDESSALEM et al., 2010).

Segundo Maezono et al. (2011), a descoloração de azo corantes é possibilitada pela geração dos radicais hidroxila in situ através do processo oxidativo avançado Foto-Fenton. Os parâmetros reacionais ; pH igual a 3, concentração do azo corante de 60 mg L⁻¹, concentração de peróxido de hidrogênio igual a 200 mg L⁻¹ e dos íons ferrosos igual a 2 mg L⁻¹; foram ótimos para a descoloração do efluente.

Segundo Sirtori et al., (2009), o processo Foto-Fenton é eficiente no tratamento de efluentes farmacêuticos, a fim de aumentar a biodegradabilidade. O tempo de tratamento do efluente foi de 190 minutos e a dosagem de H₂O₂ foi de 66 mM, a fim de

resultar em uma elevada remoção da DQO. A DQO obtida no tratamento fotoquímico corresponde a 33%, enquanto que o biológico é igual a 62%.

2.3 Fatores que influenciam o processo Fenton e Foto-Fenton

2.3.1 Influência do pH

Na maior parte dos experimentos descritos na literatura, o pH do sistema afeta significativamente a degradação de poluentes quando estes são tratados pelo processo Fenton. Apesar da grande diversidade de substâncias testadas, na maioria dos estudos realizados o pH considerado ótimo encontra-se entre 2 e 4, como pode-se observar na Tabela 6. De modo geral, em $\text{pH} > 7$ a remoção de DQO ocorre escassamente (BURBANO et al., 2005) e, por isso, muitos pesquisadores costumam elevar o pH do meio reacional a fim de cessar instantaneamente a reação de Fenton (KAVITHA; PALANIVELU, 2004).

Tabela 6 – Valores de pH ótimo para o tratamento de diferentes poluentes com reagente de Fenton

Poluente	pH ótimo	Referência
Efluente do Cozimento de Cortiça	3,2	GUEDES et al. (2003)
Têxtil	3,5	OLIVEIRA (2009)

A reação Fenton é altamente sensível ao potencial hidrogeniônico, e dependente do volume de ferro adicionado ao sistema devido às taxas de conversão. A degradação de compostos fenólicos é associada à decomposição do H_2O_2 em íons ferrosos (Fe^{2+}) ou complexos férricos (Fe^{3+}) (JIANG et al., 2010).

No processo Fenton, o pH apresenta um efeito significativo no desempenho da degradação da matéria orgânica do efluente, e a faixa de potencial hidrogeniônico mais adequada a ser utilizada é entre 2 e 5, pois nesse intervalo ocorre a remoção de diferentes compostos orgânicos (ARSLAN; BALCIOGLU; BAHNEMANN, 2001).

Segundo Pupo Nogueira et al., (2007), o tratamento de efluentes utilizando o processo Fenton ou Foto-fenton com o pH em faixas acima de 5 é uma delimitação para a degradação. Nesta faixa ocorre a transição dos íons Fe^{+2} hidratados para espécies coloidais férricas $\text{Fe}(\text{OH})_3$, e também a decomposição do H_2O_2 em O_2 e H_2O , impedindo a formação do radical hidroxila (Equação 28).



2.3.2 Influência do peróxido de hidrogênio

A degradação de um efluente é determinada pela quantidade de H_2O_2 presente no sistema, pois são geradores dos radicais hidroxila que promoveram a oxidação da matéria orgânica (CHAMARRO; MARCO; ESPLUGAS, 2001).

Kwon et al. (1999) estudaram a degradação de *p*-clorofenol com reagente Fenton e observaram a existência de uma relação ótima de H_2O_2 para o processo. Neste trabalho, verificaram que a reação de decomposição do efluente cessava em um mesmo tempo, quando ocorria uma variação da concentração inicial dos íons ferrosos para uma mesma concentração de peróxido de hidrogênio.

A porcentagem de degradação do poluente cresce com o aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio (PERES et al. 2004), mas em alguns casos, acima de determinados valores, o aumento da concentração do peróxido não causa aumento significativo na eficiência de degradação (MACIEL et al., 2004) e pode, inclusive, provocar redução na eficiência do processo (LUNAR et al., 2000).

O peróxido de hidrogênio em elevadas concentrações possui capacidade de abstrair os radicais hidroxilas. A necessidade de se estabelecer a concentração ótima de peróxido de hidrogênio existe no meio reacional para se alcançar a degradação desejada. A concentração ótima de H_2O_2 depende da concentração e do tipo dos poluentes contidos no efluente, no qual deve ser obtida experimentalmente em escala de laboratório ou, caso contrário, se houver dados disponíveis na literatura em condições similares de operação (CARNEIRO, 2007).

2.3.3 Influência do Ferro

Na ausência de íons Fe^{+2} ou Fe^{+3} não se verifica formação de radicais hidroxila. O aumento da dosagem de ferro e fixação de todos os outros parâmetros, obtêm-se maiores remoções de DQO. Porém, a partir de uma dada concentração, um aumento na dosagem de ferro não causa uma maior remoção. Este fato leva a crer que existe uma quantidade ótima de catalisador a ser utilizado no processo oxidativo. Os vários estudos indicam que uma razão mássica de $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:5 provoca uma remoção de DQO e de cor, que não são melhoradas pela adição de uma maior quantidade de ferro (BIGDA, 1995).

Segundo Kang e Hwang (2000), no final do tratamento com Fenton é necessário neutralizar a mistura reacional, que apresenta um $\text{pH} > 7$. Isso deve ocorrer devido à existência de ferro na solução, pois a elevação do pH provoca a formação de hidróxidos de ferro, que precipitam. Esta etapa também contribui para a remoção de uma percentagem significativa de COT.

2.3.4 Efeito da temperatura

Malik e Saha (2003) relataram que o aumento da temperatura na reação acarreta em maiores taxas de degradação de corantes pelo processo Fenton, sendo as melhores faixas de temperatura entre 20 a 40 °C. O aumento da temperatura acima dos 40 °C ocasiona um declínio na eficiência da utilização do H_2O_2 , devido à acelerada decomposição deste reagente.

2.3.5 Efeito da agitação

O radical $\bullet\text{OH}$ é geralmente conhecido por reagir com os compostos orgânicos através de um mecanismo controlado pela difusão. Uma forte agitação pode aumentar a

taxa de reação do radical hidroxila e acelerar a destruição dos poluentes (KONG et al., 1998).

2.4 Razão de biodegradabilidade (DBO₅/DQO)

A razão DBO₅/DQO tem sido utilizada por diversos pesquisadores para expressar a biodegradabilidade de efluentes de relevância ambiental (MALATO et al., 2000; MORAIS, 2005). Esta razão serve de parâmetro na escolha do tipo de tratamento de efluentes. A biodegradabilidade foi avaliada conforme descrito por Jardim e Canela (2004):

$$\begin{aligned} \text{DBO}_5/\text{DQO} < 0,2 & \text{ — Não biodegradável} \\ 0,2 < \text{DBO}_5/\text{DQO} < 0,4 & \text{ — Passível de biodegradação} \\ \text{DBO}_5/\text{DQO} > 0,4 & \text{ — Biodegradável} \end{aligned}$$

2.5 Planejamento de experimentos

O Planejamento Experimental tem sido amplamente utilizado na otimização de parâmetros de processos e na melhoria da qualidade de produtos através da aplicação de conceitos da engenharia e estatística (WANG; HUANG, 2007).

Planejamento experimental é definido como um conjunto de técnicas estatísticas aplicadas ao planejamento, condução, análise e interpretação de testes controlados, buscando encontrar e definir fatores que influenciam os valores de um parâmetro ou um grupo de parâmetros (BRUNS; NETO; SCARMÍNIO, 2010).

Segundo Franceschini e Macchietto (2008), o planejamento experimental ou *design of experiments* (DOE) é uma ferramenta estatística que foi utilizada para maximizar o valor das variáveis resposta obtidas em cada experimentação, e também reduzir o número de condições experimentais, a fim de minimizar custo e tempo.

O planejamento experimental considera as interações entre as variáveis e podem ser utilizados para a otimização dos parâmetros operacionais em sistemas multivariáveis (AY; CATALKAYA; KARGI, 2009).

Segundo Salazar (2009), o planejamento experimental foi estudado como uma importante ferramenta matemática na área dos Processos Oxidativos Avançados (Fotocatálise Heterogênea). Neste trabalho foram utilizados planejamentos fracionados para a degradação da matéria orgânica do efluente lácteo e a porcentagem de DQO obtida no tratamento foi de 93,70% .

Carneiro (2007) utilizou planejamento experimental na degradação da matéria orgânica do efluente resina de poliéster por processos oxidativos avançados. O método estatístico estudado foi o arranjo ortogonal de Taguchi em uma matriz L_{16} como ferramenta estatística para selecionar os fatores mais significativos no processo, sendo assim otimizados posteriormente. Concluiu que as variáveis mais influentes possibilitaram uma redução de DQO de 34% do efluente resina de poliéster.

2.5.1 Método de Taguchi

Chiang e Hsieh (2009) caracterizam o método de Taguchi como uma robusta ferramenta matemática, que apresenta a capacidade de descobrir os parâmetros significativos de um processo ideal através de aspectos qualitativos múltiplos.

Segundo Barrado et al. (1996), a aplicação do Método de Taguchi consiste em:

- Selecionar as variáveis resposta, a serem otimizadas;
- Identificar os fatores (variáveis de entrada) e escolher os seus níveis;
- Selecionar o arranjo ortogonal apropriado conforme literatura (TAGUCHI; KONISHI, 1987);
- Executar os experimentos de maneira aleatória para evitar a incorporação de erros sistemáticos;
- Analisar os resultados utilizando a relação sinal-ruído (S/N) e análise de variância (ANOVA);
- Determinar o melhor ajuste dos parâmetros.

Na relação sinal-ruído existem variáveis independentes ou entrada que comprometem o desempenho de um processo , por isso são divididas em duas categorias: fatores controláveis e não controláveis. Na Figura 2 as variáveis controláveis são os

parâmetros do processo, enquanto que variáveis não controláveis são os sinais-ruído, ou seja, fatores que interferem na variabilidade experimental (YANG; HWANG; LEE, 2002).

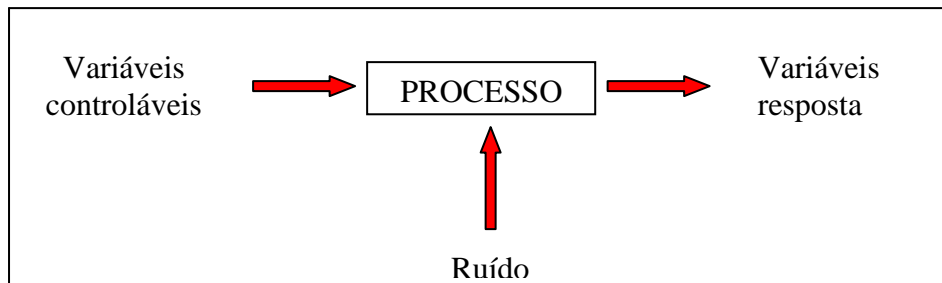


Figura 2: Fatores influentes em um processo (HWANG; LEE, 2002)

O Método de Taguchi utiliza arranjos ortogonais que permitem estudar diversos fatores com um número reduzido de experimentos (SHARMA et al., 2005). Além disso, o Método é capaz de oferecer outras vantagens como: a redução da variabilidade do processo, conformidade próxima do resultado desejado e, conseqüentemente, a redução dos custos operacionais (BARROS; BRUNS; SCARMINIO, 1995).

Rosa et al. (2009) definem a análise de variância (ANOVA) como sendo aplicada no estudo estatístico do método de Taguchi, a fim de avaliar a significância dos parâmetros utilizados no processo. Os resultados da ANOVA são apresentados em uma tabela que determina os parâmetros mais relevantes para o processo através dos seguintes valores, conforme as equações 29, 30, 31 e 32:

-SQ: soma total quadrática dos fatores

$$SQ = 8(m_{i1} - \bar{Y})^2 - 8(m_{i2} - \bar{Y})^2 \quad (29)$$

-gl: graus de liberdade para cada fator (gl)

$$gl = (N^{\circ} \text{ de níveis de cada fator} - 1) \quad (30)$$

-MQ: média quadrática

$$MQ = \frac{SQ}{gl} \quad (31)$$

-Teste F: avalia a significância de cada fator

$$F = \frac{MQ_{\text{efeito}}}{MS} \quad (32)$$

2.5.2 Método de Superfície de Resposta

O método de superfície de resposta (MSR) é um conjunto de técnicas estatísticas e matemáticas que são utilizadas para modelar e analisar a variável resposta de interesse, a fim de otimizá-la. (MONTGOMERY, 2001).

O MSR é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos experimentais fatoriais, e que desde então tem sido bastante usada na modelagem de processos industriais. Este estudo consiste em duas etapas ; modelagem e deslocamento; que têm por objetivo atingir a região ótima (máxima ou mínima) da área investigada (BRUNS; NETO; SCARMÍNIO, 2010).

A modelagem e o deslocamento consistem em analisar o comportamento das variáveis entrada como variáveis de decisão em relação a variável resposta. As variáveis apresentam correlações, sendo assim, são obtidas por modelos de segunda ordem através do método dos mínimos quadrados (Equação 33), no qual Y é a variável resposta, β_0 é a constante e β_i, β_{ii} e β_{ij} são respectivamente, os coeficientes linear, quadrático e o de interação dos efeitos (MONTGOMERY, 2001).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i \neq j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (33)$$

Segundo Montgomery (2001), o Método dos Mínimos Quadrados Ordinários (OLS – *Ordinary Least Squares*) permite determinar β_i , minimizando a soma dos quadrados dos erros.

$$\begin{aligned} L &= \sum_{i=0}^n \varepsilon_i^2 \\ &= \sum_{i=1}^n \left(y_i - \beta_0 - \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ji} \right)^2 \end{aligned}$$

A função L deve ser minimizada em função de $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$, e em seguida igualada a zero.

$$\frac{\partial L}{\partial \beta_j} = -2 \sum_{i=1}^n \left(y_i - \beta_0 - \sum_{j=1}^k \hat{\beta}_j x_{ji} \right)$$

Simplificando, tem-se:

$$\hat{\beta}_0 \sum_{i=1}^n x_{ik} + \hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_{ik} x_{i1} + \hat{\beta}_2 \sum_{i=1}^n x_{ik} x_{i2} + \dots + \hat{\beta}_k \sum_{i=1}^n x_{ik}^2 = \sum_{i=1}^n x_{ik} y_i$$

Em notação matricial, tem-se $Y = \beta X + \varepsilon$, onde:

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}, X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{11} & \cdots & x_{1k} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nk} \end{bmatrix}, \beta = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix} \text{ e } \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}$$

Então:

$$L = \sum_{i=0}^n \varepsilon_i^2 = \varepsilon^T \varepsilon = (y - X\beta)^T (y - X\beta)$$

$$L = y^T y - \beta^T X^T y - y^T X \beta + \beta^T X^T X \beta$$

$$L = y^T y - 2\beta^T X^T y + \beta^T X^T X \beta$$

Minimizando a função:

$$\frac{\partial L}{\partial \beta} = -2X^T y + 2X^T X \hat{\beta} = 0$$

Portanto, $X^T X \hat{\beta} = X^T y$ e $\hat{\beta} = (X^T X)^{-1} X^T y$.

O planejamento de superfície de resposta pode ser ampliado, sendo assim formar o planejamento “Central Composite” ou planejamento em estrela (SILVA, 2007). Essa etapa significa que o processo atingiu o ponto ótimo, ou seja, o modelo em estudo se caracteriza pelo quadrático (BRUNS; NETO; SCARMINIO, 2010).

Segundo Arslan-Alaton, Tureli e Olmez-Hanci (2009), a degradação dos azo corantes foi realizado utilizando o tratamento Foto-Fenton através do MSR. A otimização das variáveis entrada possibilitaram neste processo uma degradação de 98% da cor, 78% da DQO e 59% de COT.

Almeida et al. (2011) estudaram a degradação do paracetamol em plantas utilizando o MSR. A otimização possibilitou uma cinética de primeira ordem para a redução do paracetamol, e os compostos aromáticos foram destruídos pelo ataque dos radicais hidroxila.

Segundo Garcia-Segura et al. (2011), o MSR por meio do delineamento central composite) foi utilizado para otimizar o tratamento de compostos herbicidas via processos oxidativos avançados (Foto Electro-Fenton solar). As variáveis ótimas encontradas neste processo foram: intensidade de corrente igual a 5A, concentração de Fe^{+2} igual a um mM,

pH= 3 e tempo de reação de 120 minutos. Os resultados obtidos de degradação do herbicida e a eficiência de corrente no sistema foram de 75% e 71%, respectivamente.

O processo Foto-Fenton foi utilizado para a oxidação do ácido (2-naftilamina-3,6,8 trissulfônico), sendo a otimização realizada pelo MSR. A degradação do composto foi influenciada pelo tempo de tratamento, pelas concentrações de Fe^{+2} e H_2O_2 e as variáveis respostas avaliadas foram a redução da DQO e COT. Os resultados obtidos neste processo permitiram uma remoção de DQO (70 a 100%), COT (55 a 100%) em um tempo total de reação de 125 minutos (ARSLAN-ALATON, YALABIK, OLMEZHANCI, 2010).

3 OBJETIVOS

Geral:

Este trabalho tem por objetivo geral estudar o tratamento do efluente fenólico, através dos processos oxidativos avançados (UV/O₃ e Foto-Fenton), seguido de um posterior método de otimização.

Específicos:

Selecionar os fatores mais significativos para a degradação da matéria orgânica do efluente fenólico através da união dos processos oxidativos avançados (UV/O₃ e Foto-Fenton), utilizando o método de Taguchi em uma matriz L₁₆ como ferramenta matemática e sendo analisada pela ferramenta estatística ANOVA através do software Statistica, em função da redução do COT, DQO e Fenóis totais (FT) como fator resposta;

Otimizar as condições dos fatores mais significativos selecionados no Arranjo Ortogonal de Taguchi L₁₆ com o MSR, a fim encontrar as condições ótimas para o tratamento do efluente fenólico.

Avaliar pelo MSR as condições ótimas do processo oxidativo Foto-Fenton. A finalidade deste processo é aumentar a porcentagem de remoção de COT, DQO e Fenóis totais, a fim de demonstrar a eficiência do processo MSR (Foto-Fenton) para a degradação do efluente fenólico.

4 MATERIAS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizadas no laboratório de Meio Ambiente do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (EEL/USP).

4.1 Amostragem e preservação

O efluente utilizado é oriundo da Brasquip Ambiental; uma empresa de engenharia e prestação de serviços; localizada na região de Suzano-SP. Foram recolhidos 200 L do efluente (amostragem única), armazenados em recipientes plásticos (bombonas de 20 L) e estocados em uma câmara fria a 4 °C.

O efluente cedido pela empresa para tratamento caracteriza-se por uma mistura de emulsões oleosas e águas de lavagens industriais, de usinagem, de processos de pintura e biodiesel. O maior problema deste efluente para a empresa está associada à alta DQO presente, e o planejamento experimental via POA's é executado para reduzi-lo.

4.2 Reagentes

Os reagentes químicos utilizados no processo Foto-Fenton são peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30 % m/m), solução de sulfato de ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,82 mol L^{-1}), solução de hidróxido de sódio (NaOH , 5 mol L^{-1}) e solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 5 mol L^{-1});

A avaliação da porcentagem de redução de DQO e interferência de peróxido na amostra estão sendo realizadas através das caracterizações analíticas. A análise de interferência de peróxido na amostra utiliza as soluções de metavanadato de amônio (NH_4VO_3 0,1 mol L^{-1}), enquanto que as de determinação de DQO são as soluções de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1,0 eq L^{-1}), solução de ácido sulfúrico

concentrado/sulfato de prata (H_2SO_4/Ag_2SO_4), biftalato de potássio ($HOOC_6H_4COOK$) e sulfato de mercúrio (0,67% m/v).

4.3 Equipamentos

Utiliza-se uma balança analítica marca ADA, modelo 210/L; um espectrofotômetro UV-Vis modelo Bel Photonics; uma placa de aquecimento marca Fisatom, modelo 752 A, potência de 650 W. As medidas de pH foram feitas em pHmetro marca Digimed, modelo DM-22. O forno digestor de DQO (Figura 3) foi construído no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR-EEL-USP) à partir de bloco de alumínio, com monitoramento da temperatura em termômetro de mercúrio.

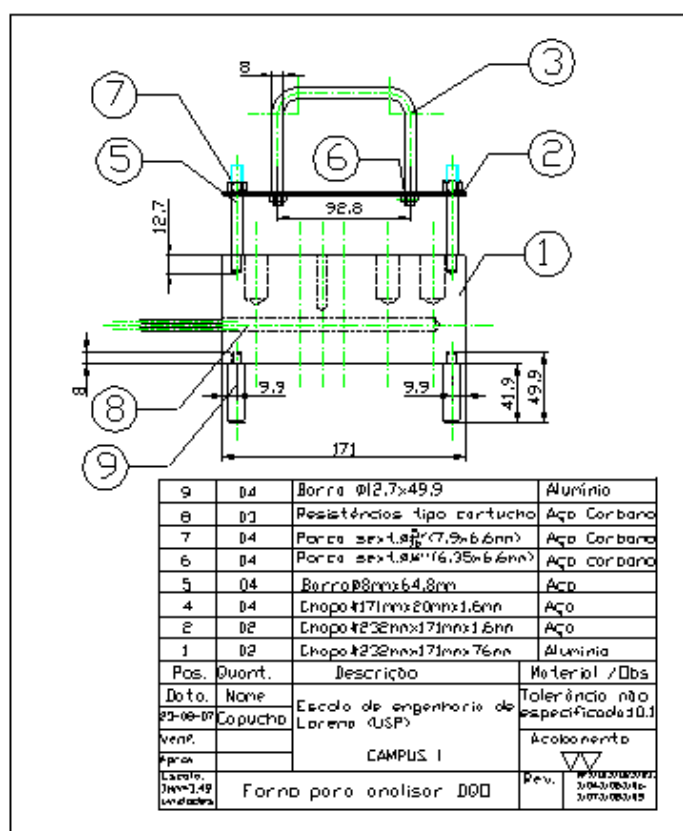


Figura 3 - Forno de aquecimento resistivo e termocotrolado, utilizado na na digestão dos tubos de DQO

4.4 Tratamento do efluente com processos oxidativos avançados

4.4.1 Processo oxidativo para a degradação da matéria orgânica do efluente fenólico

A reação de oxidação do efluente fenólico é realizada em um reator tubular Germetec (modelo GPJ-463/1), com volume nominal de aproximadamente 1 L e que recebe a irradiação de lâmpada de mercúrio de baixa pressão do tipo GPH-463T5L, emitindo radiação UV em 254 nm e com potência de 16 W e 28 W (planejamento com dois níveis de potência), protegida por um tubo de quartzo. O modelo do reator foi cedido pelo fabricante, e é mostrado na Figura 4.

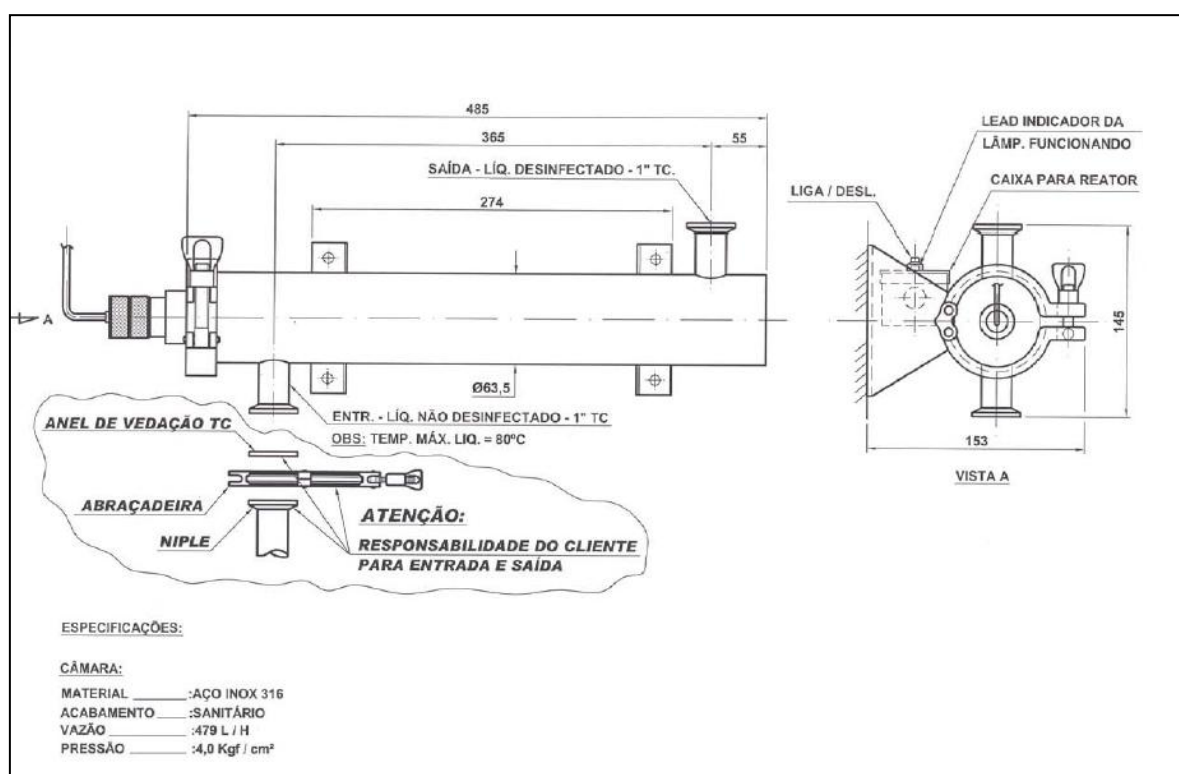


Figura 4 – Reator tubular utilizado para o tratamento fotoquímico

No planejamento experimental de Taguchi L_{16} utilizando o processo oxidativo (O_3/UV e Foto-Fenton) foram utilizados 3,0 litros do efluente *in natura*, previamente condicionado a temperatura ambiente e homogeneizado. Em seguida, adicionou-se o

volume da solução de ferro ($0,82 \text{ mol L}^{-1}$) durante os primeiros 30 minutos do início da reação, e o volume de H_2O_2 (30 % m/v) foi adicionado durante 50 minutos do tempo total de 1 h e 30 minutos de reação. A introdução da mistura gasosa (O_2 e O_3) no interior do reator químico foi realizada por uma câmara de distribuição do ozônio. A temperatura do meio reacional durante todo o período do processo fotocatalítico foi controlada por meio de um banho termostático UNITEMP (Mod. 112D Fanem). A medida do pH reacional foi realizado através de um eletrodo combinado de vidro, adaptado ao reservatório, sendo o mesmo conectado ao potenciostato digital da Digimed. A circulação do efluente entre o reator tubular e o tanque de armazenagem foi realizada por meio de uma bomba centrífuga. A Figura 5 e a Figura 6 apresenta o esquema detalhado para o tratamento com processos oxidativos, mostrando o procedimento experimental e o detalhe interno do processo, respectivamente.

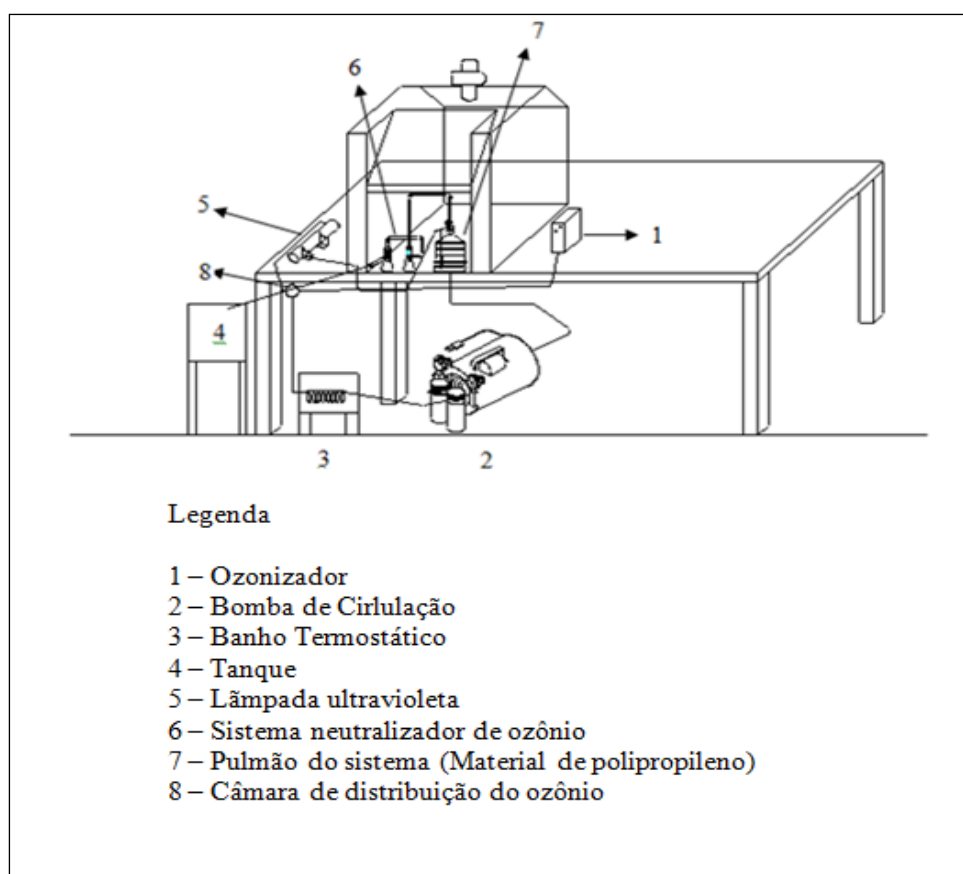


Figura 5 – Layout do procedimento experimental para a etapa de tratamento com POAs

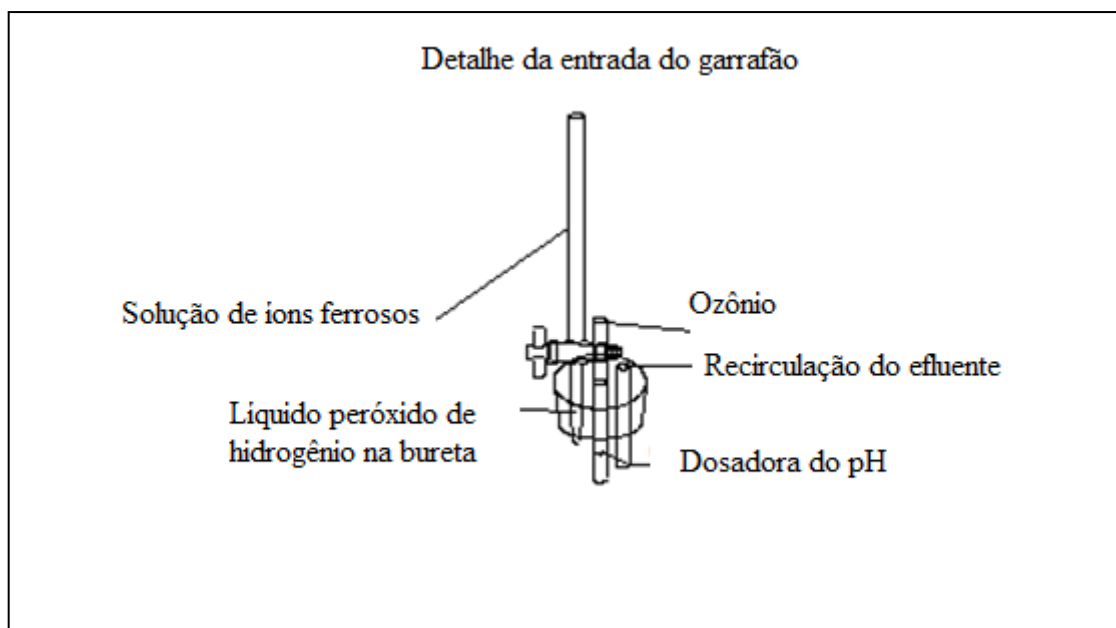


Figura 6 – Layout interno do Pulmão do sistema

O tratamento fotoquímico apresentou as seguintes etapas:

- 1° Foram utilizados 3 L do efluente fenólico, condicionados à temperatura ambiente. O mesmo foi homogeneizado e transferido para o interior do sistema;
- 2° O banho termostático e a bomba de recirculação foram ligados;
- 3° O pH foi ajustado conforme planilha de experimentos (Tabela 10);
- 4° A amostra foi coletada no tempo igual a zero (50 ml), ligou-se o ozonizador para a introdução da mistura gasosa (O_2 e O_3) no sistema e, em seguida, o reator para dar início a emissão da radiação UV;
- 5° Concomitante, iniciou-se a adição da solução de ferro ($0,82 \text{ mol L}^{-1}$) durante 30 a 40 min do tempo inicial da reação, H_2O_2 (30 % m/v) durante 50 min do tempo total de 1 h e 30 min;
- 6° Após o ajuste de todos os parâmetros, foi iniciada a contagem do tempo de 1 hora e 30 minutos. Durante todo o período reacional, o pH foi controlado com a solução de (NaOH a 5 eq L^{-1} e H_2SO_4 a 5 eq L^{-1});
- 7° Procedeu-se a retirada de alíquotas de 50 mL a cada 10 minutos.
- 8° Estas alíquotas são submetidas a um processo de decantação para a retirada do excesso dos íons de ferro do sistema;

9º Após a decantação, as alíquotas foram ajustadas a uma faixa de pH entre 8,0 e 9,0, para a precipitação dos íons de ferro e, após o período de sedimentação, foram filtradas em papel de filtro quantitativo para a retirada do Fe^{+2} do sistema conforme Figura 7. Posteriormente, cada alíquota foi submetida a análises de DQO, interferência de H_2O_2 e COT. Procedeu-se também a retirada de alíquotas 50 mL no final de cada experimento para determinar a quantidade da mistura gasosa que não reagiu.



Figura 7 – Filtração das alíquotas para a retirada do Ferro

4.4.2 Reação de ozonização catalítica

O ozônio foi gerado pela conversão de O_2 em O_3 por meio do equipamento marca AUJE, Modelo MV 01, pelo método de descarga elétrica por barreiras dielétricas (efeito Corona), com as seguintes características: 220 V, potência máxima de 100 W e pressão de trabalho abaixo de 2 bar. A alimentação do gerador de ozônio foi feita por oxigênio através de cilindro com válvula controladora de pressão, marca AGA, com pureza nominal de 99,8 % (Figura 8).

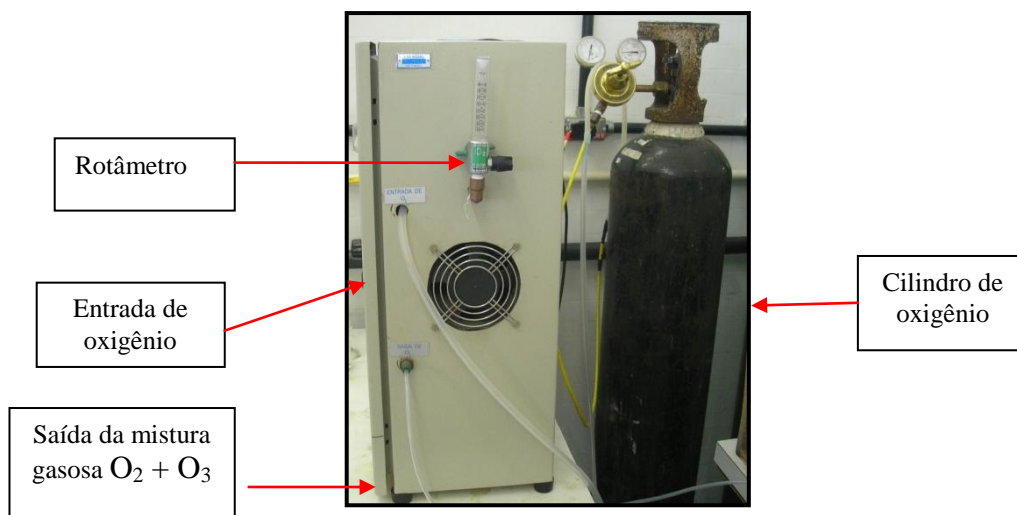


Figura 8 - Gerador de O₃, vazão medida por rotâmetro, cilindro de oxigênio introduzindo o gás pela mangueira superior, saída da mistura gasosa O₂ + O₃ pela mangueira na parte inferior

4.4.2.1 Aferição do ozonizador

A variação de temperatura e a voltagem aplicada ao fluxo de gás podem influenciar na quantidade e concentração de ozônio gerada pelo ozonizador, sendo o fluxo de oxigênio uma variável determinante para controle da produção de ozônio.

A aferição do ozonizador é realizada para avaliar a conversão de oxigênio em ozônio e a estabilidade da corrente de O₂ alimentada ao gerador. No sistema foram montados duas provetas: uma de 2000 mL e outra de 1000 mL, conforme a Figura 9. Na proveta de 2000 mL colocou-se 90 g de KI, 100 mL de H₂SO₄ a 10 % v/v, e completou-se com água deionizada até o volume final de 2000 mL.

O mesmo procedimento foi realizado para a proveta de 1000 mL, porém usando-se a metade dos reagentes utilizados na proveta de 2000 mL. Em seguida, realizou-se a adaptação dos tubos de polipropileno (mangueiras) e vedação das provetas e iniciou-se às medidas.

Inicialmente, ajustou-se a vazão de entrada de oxigênio pelo rotâmetro e durante um determinado período, borbulhou-se na solução de KI a mistura gasosa O₂ + O₃, verificando que a solução de KI era oxidada, ou seja, sua coloração mudava continuamente, sendo inicialmente de amarelo para castanho, e à medida que a oxidação se processava, a coloração castanha se intensificava.

As duas provetas foram utilizadas para garantir a medida quantitativa do processo, ou seja, caso a solução de KI da primeira saturasse, o ozônio passaria para a segunda proveta (1000 mL), conforme Figura 09. As alíquotas coletadas foram de 100 mL a cada 30 min do processo de oxidação-redução (tempo estipulado para cada medida), sendo em seguida, tituladas com uma solução previamente padronizada de tiosulfato de sódio a $0,025 \text{ eq L}^{-1}$. O método de titulação empregado foi a titrimetria pelo processo indireto (VOGEL, 1981). A vazão da corrente de O_2 alimentada ao gerador foi variada em 3 L h^{-1} e 5 L h^{-1} para a potência do ozonizador de 100W . A metodologia para a medida da efetiva vazão de O_3 do ozonizador se encontra no Anexo I.



Figura 9 — Esquema para quantificação de ozônio em função da vazão de oxigênio de entrada e da potência do ozonizador

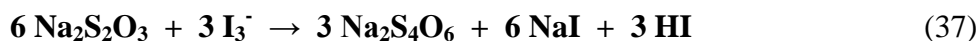
4.4.2.2 Quantificação da concentração de O_3

A titrimetria iodimétrica, que consiste no processo titulométrico indireto, é a formação do íon triiodeto (I_3^-), produto reacional estável e solúvel, que possui o mesmo número de equivalentes ao ozônio, e é obtido conforme mostram as reações 34, 35 e 36.





Como pode ser observado na Equação 34, o ozônio é transformado em íon iodato, que simultaneamente é reduzido ao íon triiodeto (Equação 35). A Equação 36 mostra de uma forma geral, o processo de oxidação-redução entre o ozônio (reduzido) e o íon iodeto (oxidado). Após a reação se processar (em função de cada tempo fixado para a medida), a concentração do íon triiodeto foi aferida pelo padrão de tiosulfato de sódio, segundo a reação da Equação 37.



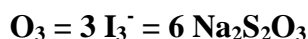
4.4.2.3 Determinação da vazão mássica de ozônio na vazão $\text{O}_2 + \text{O}_3$ do ozonizador

Foram medidas as vazões efetivas de ozônio na potência do ozonizador (100W), combinada com duas vazões de O_2 de entrada (3 e 5 L h^{-1}). É importante ressaltar que após 1 h de reação o sistema era desmontado e acrescentava-se novamente 90 g de KI na proveta, e repetia-se o mesmo procedimento para as provetas de 2000 mL e 1000 mL.

O cálculo teórico da vazão mássica de ozônio, em cada vazão e potência ajustadas no ozonizador, foram determinados segundo as etapas:

1. Aferição do ozonizador para potência de 100W e vazão de $\text{VO}_2 = 3 \text{ L h}^{-1}$

Pela estequiometria das reações entre a solução de iodeto e o ozônio tem-se a seguinte relação:



Pela equivalência química entre estes compostos pode-se mostrar a seguinte igualdade (Equação 38):

$$neO_3 = neI_3^- = neNa_2S_2O_3 \quad (38)$$

Como o número de equivalência é função da massa reagida de ozônio sobre seu respectivo equivalente-grama com o volume do padrão de tiosulfato, pode substituir na Equação 38 as seguintes variáveis (Equação 39):

$$(N \times V_{xf})Na_2S_2O_3 = (m/E)O_3 \quad (39)$$

Substituindo-se o valor de cada variável obtida nas titulações de cada alíquota (100 mL), e considerando o volume final na proveta após a reação, obtém-se o seguintes resultados que estão expressos na Tabela 15, em resultados e discussões.

4.5 Metodologias analíticas

4.5.1 Determinação de pH

Os valores de pH das amostras foram determinados por potenciometria, pela medida direta em um aparelho modelo PH21 pH/mV HANNA.

4.5.2 Demanda química de oxigênio (DQO)

A determinação de DQO baseia-se na oxidação de matéria orgânica pela redução do dicromato de potássio, em meio ácido e na presença de um catalisador, digerida à

temperatura elevada, e posterior medida de absorvância no comprimento de onda 620 nm (CETESB, 2007).

Neste procedimento, a amostra é aquecida por 2 horas com um forte agente oxidante, dicromato de potássio, em sistema fechado. Compostos orgânicos oxidáveis reagem, reduzindo o íon dicromato para íon crômico de cor verde. Os reagentes utilizados também contêm íons prata e mercúrio. Prata é um catalisador e o mercúrio é usado para controlar interferências de cloreto. Para determinar a linearidade, utilizou-se uma solução padrão de biftalato de potássio a 850 mg L^{-1} , que deve apresentar um resultado de $1065 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ (PEIXOTO et al., 2008). Os procedimentos de preparo dos reagentes e amostras são apresentados no ANEXO C.

4.5.3 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅)

A DBO₅ é normalmente considerada como a quantidade de oxigênio consumido durante um determinado período de tempo (APHA-AWWA, 1998; SOTTORIVA, 2006).

Os procedimentos adotados para a determinação de DBO₅ é baseado no método titrimétrico de Winkler modificado e estão reportados no ANEXO D.

4.5.4 Determinação de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV)

A determinação do teor de sólidos consiste em estimar os componentes em inorgânicos e orgânicos que totalizam a amostra analisada (SPERLING, 2005) e o detalhamento para a sua utilização estão descritos no Anexo J.

4.5.5 Determinação de íon ferroso (Fe²⁺)

Os procedimentos adotados para a determinação de Fe²⁺ estão descritos no ANEXO E.

4.5.6 Determinação de nitrogênio

As determinações das espécies de nitrogênio em águas podem ser subdivididas em dois grupos: amoniacal/orgânico e nitrato/nitrito (APHA-AWWA, 1998). Os procedimentos adotados estão no ANEXO F.

4.5.7 Determinação de fósforo total

O fósforo constitui-se em um dos principais nutrientes para os processos biológicos, pois são exigidos também em grandes quantidades pelas células. Os procedimentos adotados estão no ANEXO G.

4.5.8 Determinação de peróxido de hidrogênio residual

Para a determinação do peróxido de hidrogênio residual foi utilizado o método espectrofotométrico no espectro visível, com o reagente complexante metavanadato de amônio. A concentração de peróxido de hidrogênio foi monitorada pela formação de peroxovanádio, com a máxima absorvidade em 450 nm, pela reação de H_2O_2 com metavanadato de amônio (NH_4VO_3) (OLIVEIRA et al., 2001; GUIMARÃES et al., 2007). Os procedimentos adotados estão no ANEXO H.

4.5.9 Determinação de óleos e graxas

O método mais indicado para a determinação de óleo e graxa é a de extração com solvente, conhecido como método Soxhlet. O procedimento experimental está no Anexo K.

4.5.10 Análise do carbono orgânico total (COT)

As determinações de carbono orgânico foram realizadas em um analisador de COT da Shimadzu, modelo TOC-VCPH, fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas e determinação de CO_2 por espectroscopia no infravermelho. Para determinação do carbono orgânico, a curva de calibração foi preparada a partir de um padrão de biftalato de potássio, na faixa linear de 0 — 500 mg L^{-1} . Para o carbono inorgânico (CI) a curva analítica foi preparada com um padrão misto de Na_2CO_3 e NaHCO_3 , na faixa compreendida entre 0 e 500 mg L^{-1} . O limite de detecção do método é de 2 mg L^{-1} e o coeficiente de variação estabelecido para análises de CO e CI foi de 2 %.

A amostra foi preparada a partir de uma alíquota do efluente de 1 mL, previamente filtrada em membrana (porosidade de 0,45 μ) e diluída a 25,0 mL com água destilada. Após homogeneização, a amostra foi injetada em uma câmara em alta temperatura (680 °C), contendo platina adsorvida em alumina para determinar o carbono total (CT). Outra alíquota da amostra foi injetada no equipamento em outra câmara de reação contendo ácido fosfórico para determinar o carbono inorgânico (CI). Em ambas as etapas, o CO_2 foi determinado por analisador de infravermelho não dispersivo e o COT determinado pela diferença entre CT e CI, segundo a expressão (Equação 40):

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (40)$$

Onde: COT = Carbono Orgânico Total

CT = Carbono Total

CI = Carbono Inorgânico

4.5.11 Medida de turbidez

A determinação da turbidez nefelométrica da amostra inicial in natura do efluente foi realizada e utilizou-se um turbidímetro da TECNOPON, modelo TB 1000, com precisão de 2 %.

4.5.12 Determinação de fenóis

O método de determinação de fenóis, baseado na reação com 4-aminoantipirina, determina compostos orto e meta substituídos. A caracterização da amostra para estes compostos é realizada através do processo de destilação, que na presença de CuSO_4 em meio ácido, consiste em separar os fenóis de impurezas não voláteis. O composto, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e H_3PO_4 , são adicionados às amostras para preservar os fenóis inalterados por cerca de 24 horas, e também, eliminar a presença de H_2S ou SO_2 que são oxidantes dos compostos fenólicos. A determinação da quantidade de fenóis totais presente na amostra é realizada através do método colorimétrico direto. A metodologia deste processo encontra-se descrita no ANEXO L.

Haverkeke e Herman (1979) estudaram a determinação de compostos fenólicos em águas utilizando metodologias analíticas, como o da 4-amino antipirina.

4.5.13 Determinação de cloretos

A determinação dos íons cloretos foi realizada conforme metodologia padrão *Standard Method*, através da determinação espectrofotométrica, sendo a metodologia detalhada está descrita no ANEXO M.

4.5.14 Determinação de cor

A cor foi determinada através de um espectrofotômetro UV-Visível (modelo Bel Photonics), fazendo-se a medida de absorbância no comprimento de onda de máxima absorção, em função da espessura da célula, expressa em G L^{-1} Pt-Co (APHA, 1995). A metodologia detalhada está descrita no ANEXO N.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do efluente bruto

A caracterização do efluente fenólico foi realizada segundo os aspectos físico-químicos mais relevantes, ou seja, os parâmetros monitorados pelos órgãos ambientais, como pH, DQO, DBO₅, Fósforo total, Nitrogênio amoniacal e orgânico, COT, cloretos, turbidez, cor, sólidos totais, fixos e dissolvidos, sólidos sedimentáveis, óleos e graxas, fenóis e razão entre DBO₅/DQO. A Figura 10 ilustra o aspecto e a Tabela 7 apresenta as características físico-químicas do efluente fenólico *in natura*, de acordo com alguns dos parâmetros do Artigo 18 da CETESB e Artigo 34 do CONAMA 357/05 (MORAIS, 2005; SOTTORIVA, 2006). Os parâmetros do Artigo 18 da CETESB e Artigo 34 do CONAMA 357/05 estão detalhados conforme o Anexo A e B, respectivamente.

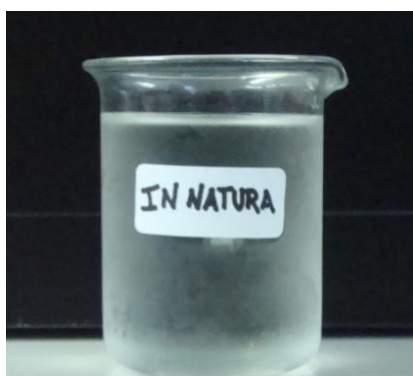


Figura 10 – Efluente Fenólico *in natura*.

O aspecto do efluente fenólico (Figura 10) mostra que o mesmo é incolor e translúcido, apenas apresenta cheiro característico o que é um dos compostos fenólicos.

Os valores encontrados na Tabela 7 mostram que o efluente fenólico apresenta elevados valores de pH, DQO, COT, DBO e fenóis totais, sendo que estes valores estão acima do limite permitido pela Legislação Ambiental. A relação DBO₅/DQO (igual a 0,15) caracteriza este efluente como não biodegradável. O valor obtido para a análise de

sólidos totais voláteis e fixos caracteriza este efluente como altamente orgânico, pois o efluente apresentou ausência de traços inorgânicos na análise de sólidos totais fixos.

Tabela 7 – Características físico-químicas do efluente in natura

Parâmetros	Característica	Padrões de Lançamentos*
Aspecto	Incolor	-
Cor verdadeira (Pt-Co)	0	Ausência
Turbidez (NTU)	2,88	Ausência
pH	10,08	5 – 9
Odor	Irritante	-
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	3214,22	8
DBO ₅ (mg O ₂ mg L ⁻¹)	490,79	60
DBO ₅ /DQO	0,15	-
COT (mg L ⁻¹)	683	-
Fósforo (mg L ⁻¹)	0,712	-
N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	0,126	20
N-Orgânico (mg L ⁻¹)	0,22	-
Ferro (mg L ⁻¹)	0,925	15
Fenóis (mg L ⁻¹)	21,81	0,5
Óleos e Graxas (mg L ⁻¹)	4	50
¹ ST (g L ⁻¹)	12000	-
² STF (g L ⁻¹)	Ausência	-
³ STV (g L ⁻¹)	12000	-

5.2 Delineamento experimental para a degradação da matéria orgânica do efluente fenólico por POA

5.2.1 Cálculo estequiométrico do volume da solução de H₂O₂

Para a determinação da quantidade de peróxido de hidrogênio, a ser utilizada na reação de oxidação, é necessário saber o total da carga orgânica do efluente a ser oxidado, que pode ser calculado em função do valor de COT.

Sabendo que a média da concentração inicial de COT é igual a $COT_{0(médio)} = 683$ mg L⁻¹, e que o volume do efluente no reator é de $V_{efluente} = 3L$, multiplicou-se essa concentração inicial pelo volume total de efluente usado no experimento (Equação 41). O valor calculado é a massa de carbono teórica (CT) contida no reator. A massa de carbono

(CT) encontrada é convertida para número de mols, e baseado na relação estequiométrica da Equação 42. Calculou-se o número de mols de H_2O_2 estequiométrico, através da equivalência química (Equação 43), capaz de degradar a quantidade de carbono presente no efluente.

$$M = [\text{COT}]_{(\text{inicial})} \times V_{(\text{EFLUENTE})} \quad (41)$$



$$2(n)_C = n_{\text{H}_2\text{O}_2} \Rightarrow 2 \times (\text{m/mol})_C = (\text{m/mol})_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (43)$$

Com o número de mols estequiométrico do peróxido calculado, converteu-o em massa de peróxido de hidrogênio. Através da densidade que é relacionada ao grau de pureza (30 % m/m), cujo valor corresponde é $d = 1,1121 \text{ g mL}^{-1}$. Determinou-se o volume da solução a ser utilizada no reator, conforme cálculo da Equação 44.

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} (\text{mL}) = [m (\text{g})/d (\text{g mL}^{-1})] \quad (44)$$

Substituindo os valores de massa e de densidade de peróxido tem-se:

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} (\text{mL}) = (38,703 \text{ g})/(1,1121 \text{ g mL}^{-1}) = 34,805 \text{ mL}$$

Este volume de solução de peróxido de hidrogênio (30 % m/m) corresponde a quantidade necessária para oxidar os 3 L do efluente fenólico com 683 mg C L^{-1} .

A partir da determinação da massa de H_2O_2 , igual a 38,7 g é possível estimar, teoricamente, a massa de ferro, proveniente da solução de sulfato ferroso em função de uma relação entre as massas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$.

5.2.2 Estimativa das concentrações de íons ferrosos usado no tratamento Foto-Fenton

Segundo Chamarro, Marco e Esplugas (2001) recomenda-se utilizar as relações mássicas de $1 \text{ Fe}^{2+} : 5 \text{ H}_2\text{O}_2$ para o tratamento Foto-Fenton. Assim sendo, buscando uma melhor relação mássica do reagente de Fenton, para este específico efluente, foram realizados alguns experimentos exploratórios, para melhor estimar as massas de íon ferroso a serem usadas no planejamento experimental, que corresponde a condição experimental número 1 da planilha L₁₆. Na otimização das etapas operacionais da reação fotocatalítica, realizaram-se experimentos com a adição do reagente Fenton no início da reação, ou seja, ambos os volumes das soluções de Fe^{2+} e H_2O_2 . As concentrações do reagente Fenton utilizadas para a análise exploratória foram: 38,7g H_2O_2 e 1,55g 1Fe^{2+} ($1\text{Fe}^{2+} : 24,5 \text{ H}_2\text{O}_2$), 38,7g H_2O_2 e 1,26g 1Fe^{2+} ($1\text{Fe}^{2+} : 30 \text{ H}_2\text{O}_2$) e 38,7g H_2O_2 e 0,95g 1Fe^{2+} ($1 \text{ Fe}^{2+} : 40 \text{ H}_2\text{O}_2$). Essas concentrações são correspondentes a adição da solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $0,82 \text{ mol L}^{-1}$. As relações que apresentaram o maior valor de remoção de COT e DQO foram utilizadas na determinação experimental.

5.2.3 Experimentos com a adição das soluções de ferro e peróxido durante a reação fotocatalítica

A dosagem de peróxido de hidrogênio é importante para que se obtenha uma melhor eficiência de degradação, enquanto a concentração de ferro é importante para a cinética da reação (CHAMARRO; MARCOS; ESPLUGAS, 2001). Todavia, o excesso de qualquer um destes reagentes pode causar efeitos negativos sobre a eficiência do processo Fenton, uma vez que tanto o H_2O_2 quanto o Fe^{2+} podem capturar radicais hidroxila (TANG; TASSOS, 1997). Usualmente, a razão molar ótima $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ recomendada para o tratamento Fenton é de 10 a 40 (GOI; TRAPIDO, 2002).

O mesmo procedimento experimental realizado no item 5.2.2 foi realizado, exceto na adição total dos volumes dos reagentes Fe^{2+} e H_2O_2 no início da reação. A

relação 1 Fe²⁺: 30 H₂O₂ foi utilizada e corresponde a 1,26 g de Fe²⁺ e 38,7 g de H₂O₂. As soluções foram dosadas por um período de 180 minutos da reação de oxidação. Esta relação corresponde ao menor nível da planilha experimental L₁₆.

Em função de um melhor resultado, na degradação da matéria orgânica do efluente fenólico optou-se em trabalhar com 90 minutos de reação e com a adição das soluções de Fe²⁺ nos 30 primeiros minutos de reação e com a H₂O₂ nos 50 minutos da reação.

5.2.4 Cálculo da concentração da solução de ferro (II)

A concentração utilizada na solução de Fe⁺² foi de 0,82 mol L⁻¹, obtido pelo cálculo da Equação 45, utilizando-se o volume da solução (H₂SO₄ + H₂O) de 220 mL.

$$[\text{Fe}] = ((m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}) \times (\text{mol}_{\text{Fe}}/\text{mol}_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}))/(\text{mol}_{\text{Fe}}) \times (V_{\text{solução final}}) \quad (45)$$

Substituindo os valores de massa e mol de sulfato ferroso heptaidratado, mol de ferro e volume da solução final, tem-se a concentração da solução de ferro:

$$[\text{Fe}] = (50 \times (56/278))/ (56 \times 0,22) = 0,82 \text{ mol Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$$

5.2.5 Experimentos iniciais com a adição da solução de ferro

O percentual de degradação do poluente cresce com o aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio (KWON et al., 1999; PERES et al., 2004), mas em alguns casos, acima de determinados valores o aumento da concentração do peróxido não causa aumento significativo na eficiência de degradação (MACIEL et al., 2004) e pode, inclusive, provocar redução na eficiência do processo (LUNAR et al., 2000). Sendo assim a massa de H₂O₂ (38,7 g) foi fixada, devido ao melhor resultado de percentual de

degradação de COT e DQO encontrado nesses experimentos e registrado a quantidade de peróxido residual ao final da reação.

A realização de experimentos exploratórios para o ajuste dos parâmetros do processo foram necessárias, e a adição no sistema de ferro e peróxido (38,7 g de H_2O_2 e 1,55 g de Fe^{+2}), correspondente a relação 1 Fe^{+2} : 24,5 H_2O_2 (m/m), demonstrou uma turvação na amostra. Em relação à degradação da matéria orgânica do efluente, obteve-se um percentual de remoção de COT de 23% e para DQO de 74%. Uma nova variação experimental foi realizada para a relação 1 FeSO_4 : 30 H_2O_2 (m/m), que corresponde a 38 g de H_2O_2 e 1,26 g de Fe^{+2} , apresentou um aspecto mais translúcido e uma porcentagem de remoção de COT de 16% e para DQO de 65% para a mesma condição experimentada, conforme a Tabela 8. A relação 1 FeSO_4 : 40 H_2O_2 (m/m), apresentou um valor menor para a degradação da matéria orgânica do efluente, por esse motivo foi escolhido os experimentos que apresentaram os maiores valores de remoção de COT e DQO para compor a planilha experimental. A adição da solução de ferro e de peróxido foi realizada no início da reação fotocatalítica. A porcentagem de remoção foi avaliada nos 60 primeiros minutos de reação para cada variação operacional. Observou-se também que a adição de Fenton no início da reação, ocasiona uma intensa turvação no sistema.

Tabela 8 – Porcentagem de degradação da matéria orgânica do efluente fenólico através das análises exploratórias

$m_{\text{H}_2\text{O}_2} + m_{\text{Fe}^{+2}}$	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{+2}$	Volume FeSO_4	% de Redução de DQO	% de Redução de COT
38,7 g / 1,55 g	24,5	34	75%	23%
38,7g / 1,26 g	30	27	65%	16%
38,7 g / 0,95 g	40	20	60%	12%

5.2.6 Remoção do ferro

O ferro é um parâmetro controlado pela legislação ambiental, por isso deve ser retirado do sistema após a experimentação. A amostra degradada (Figura 11) deve ser

decantada para que todos os sais de ferro precipitem, então submetidas às análises. Em seguida, inicia-se a alcalinização da amostra em uma faixa de pH entre 8 e 9. Esta etapa consiste na precipitação dos íons ferrosos solúveis, e com isso é possível retirá-los através do processo de filtração (Figura 11). Após este processo, todo o ferro é retirado e a amostra retorna a sua coloração inicial e degradada (Figura 12).



Figura 11 – Decantação da amostra após a experimentação



Figura 12 - Amostras após processo de filtração

5.3 Aplicação do método de Taguchi (Arranjo Ortogonal L₁₆)

Para a otimização dos parâmetros exploratórios foi realizado o planejamento estatístico representado pelo arranjo ortogonal de Taguchi L₁₆, para o qual a variável

resposta foi COT, DQO e Fenóis Totais para um tempo de reação de 90 minutos. As variáveis independentes (fatores) propostas para esta etapa foram: pH, temperatura, reagente Fenton, potência de radiação UV e vazão de O₃. As Tabelas 9 e 10 apresentam as variáveis com os respectivos níveis selecionados e o arranjo ortogonal L₁₆, respectivamente, do tratamento com os processos oxidativos avançados. Na Figura 13 é possível observar o gráfico linear, que apresenta 7 fatores e 8 interações, sendo que a distribuição dos fatores no gráfico linear é feita com o intuito de se obter as interações que poderiam se mostrar mais significantes (PADKE, 1989).

Tabela 9 – Fatores de controle e níveis para o estudo exploratório do tratamento do efluente fenólico

Fator	Simbologia	Nível 1	Nível 2
*Peróxido de Hidrogênio (g)	A	38,7	46,5
*Íons Ferrosos (g)	B	1,26	1,55
pH	C	3	5
Ozônio (L h ⁻¹)	D	3	5
Temperatura (°C)	E	30	35
Potência da lâmpada	F	16	28

* Reagente Fenton

Tanto H₂O₂ como o Ferro II forma utilizados em soluções, cujas concentrações foram: [H₂O₂]=30% m/m e [Fe²⁺]=0,82 mol L⁻¹; estes valores são proporcionais ao volume de efluente tratado de 3L.

Tabela 10 – Arranjo ortogonal L_{16} de Taguchi em 2 níveis, para o estudo do tratamento do efluente fenólico com processo Foto-Fenton e Ozônio.

	A	B	AB	C	AC	BC	*	E	AE	F	AF	D	AD	*	*
			$H_2O_2/$	$H_2O_2/$	$Fe^{+2}/$				$H_2O_2/$	$H_2O_2/$	$H_2O_2/$				
Exp	H_2O_2	Fe^{+2}	Fe^{+2}	pH	pH	pH	7	Temp	Temp	UV	UV	O_3	O_3	14	15
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2
4	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
5	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2
6	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1
7	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1
8	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2
9	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
10	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1
11	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1
12	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	2
13	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1
14	2	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2
15	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2
16	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	1	2	2	1

*As variáveis 7, 14 e 15 são colunas vazias

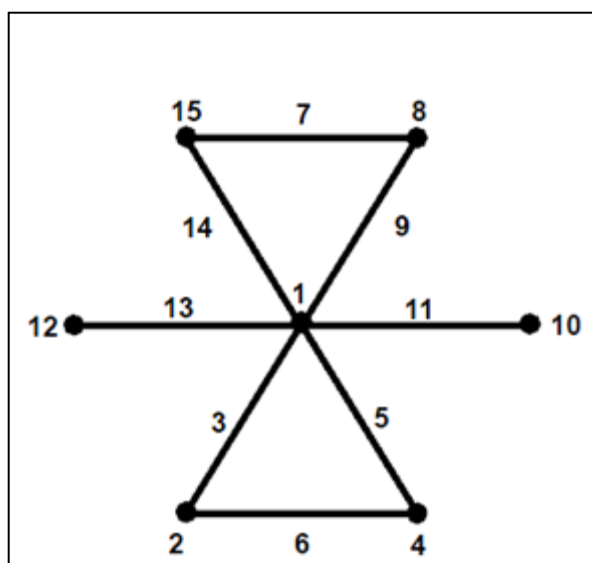


Figura 13 – Gráfico linear do Arranjo Ortogonal L_{16} (CARNEIRO, 2007)

Os valores utilizados foram baseados na literatura e, a maioria dos estudos realizados com Fenton, o pH ótimo para o tratamento é aquele que se encontra na faixa entre 2 a 5, pois evita a hidrólise dos sais de ferro. A ozonização catalítica, também apresenta bons resultados em meios ácidos em algumas condições experimentais e com determinados efluentes.

No planejamento de Taguchi, utilizado para a degradação da matéria orgânica do efluente escolheu-se trabalhar em uma faixa de pH no valor de 3 e 5, para avaliar o comportamento do efluente. As temperaturas selecionadas foram determinadas através dos dados da literatura, no qual faixas de temperaturas entre 25° C a 40° C apresentam ótimas condições de degradação para os efluentes submetidos aos processos de oxidação avançada.

Inicialmente, determinou-se a massa de H₂O₂ (30% m/m) através da relação estequiométrica (item 5.2.1), em função da carga orgânica do efluente fenólico, o que obteve uma massa de H₂O₂ igual a 12,901 g por litro de efluente. A partir desse valor teórico de massa de H₂O₂, estimou-se a relação mássica entre H₂O₂ e Fe⁺² para cada nível do reagente Fenton, de modo que a quantidade de ferro não formasse complexos pouco solúveis nas condições em estudo, influenciando, possivelmente de maneira negativa, no tratamento. A radiação UV foi avaliada com a utilização de lâmpadas de baixa pressão nas potências de 16 e 28W, visando estudar o comportamento da radiação na degradação da matéria orgânica do efluente.

5.4 Método de Superfície de Resposta

O MSR foi utilizado para a otimização dos parâmetros obtidos no arranjo ortogonal de Taguchi L₁₆. As variáveis respostas foram COT, DQO e Fenóis Totais para um tempo de reação de 90 minutos. Os fatores mais significativos do planejamento de Taguchi foram segregados e foram realizadas através duas experimentações: MSR Foto-Fenton e MSR O₃/UV.

Na planilha MSR Foto-Fenton, os parâmetros mantidos constantes foram a potência da radiação UV igual a 28 W, temperatura de 30°C e pH=3, enquanto que as

variáveis independentes (fatores) propostas para o MSR Foto-Fenton foram: quantidades mássicas de H_2O_2 e Fe^{+2} . As Tabela 11 e 12 apresentam as variáveis com os respectivos níveis selecionados e o MSR, respectivamente, da otimização do tratamento com os processos oxidativos avançados.

Tabela 11 – Fatores de controle e níveis para o estudo de otimização (MSR Foto-Fenton)

Fator	Simbologia	Nível 1	Nível 2	Nível 3
*Íons ferrosos (g)	A	2,6	5,95	9,3
*Peróxido de Hidrogênio (g)	B	38,7	42,6	46,5

* Reagente Fenton

Tabela 12 – MSR para o processo Foto-Fenton

Experimento	Íons	
	Ferrosos (A)	Peróxido de Hidrogênio(B)
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	$-(2)^{1/2}$	0
9	0	$(2)^{1/2}$
10	$(2)^{1/2}$	0
11	0	$-(2)^{1/2}$

No processo MSR O_3/UV , os parâmetros mantidos constantes foram a potência de radiação UV igual a 28W, temperatura de 30°C e pH=5, sendo que as variáveis independentes foram vazão e potência de O_3 . As Tabelas 13 e 14 apresentam as variáveis e o planejamento realizados para o tratamento de efluente fenólico.

Tabela 13 – Fatores de controle e níveis para o estudo de otimização (MSR O₃/UV)

Fator	Simbologia	Nível 1	Nível 2	Nível 3
Potência do Ozonizador	A	40	70	100
Vazão de Ozônio (L/h)	B	3	5	7

Tabela 14 – MSR para o processo O₃/UV

Experimento	Potência de O ₃ (A)	Vazão de O ₃ (B)
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

5.5 Cálculos para a aferição do ozonizador

Os cálculos necessários para quantificar a vazão de O₃ produzida pelo ozonizador foram realizados através da variação da corrente de O₂ alimentada ao gerador. Utilizando os valores das variáveis obtidas na dosagem titrimétrica, conforme a Equação 38. À partir destes dados obtém-se a massa de ozônio gerada no sistema no tempo de 30 minutos de reação. No arranjo ortogonal de Taguchi L₁₆ foram utilizados as vazões 3 e 5 L h⁻¹ para a potência de 100 W. Os cálculos realizados estão descritos na Tabela 15.

a) Potência do ozonizador em 100 W e vazão de O₂ em 3 L h⁻¹

Utilizando os valores das variáveis tritrimétricas, obtém-se a massa O₃ produzida pelo sistema:

$$[0,025 \times 0,0003 \times 1,2418 \times (2000/5)] \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = (m/E)\text{O}_3$$

$$(m/E)\text{O}_3 = 0,003725 = m/(48/6)$$

$$m\text{O}_3 = 0,0298 \text{ g} / 30 \text{ min de reação}$$

Então, o resultado da vazão (mg/h) efetiva de ozônio será:

$$\text{Vazão} = 59,6 \text{ m g O}_3 \text{ h}^{-1}$$

b) Potência do ozonizador em 100 W e vazão de O_2 em 5 L h^{-1}

Utilizando-se o mesmo desenvolvimento matemático, em função dos dados obtidos na titrimetria, obtém-se a seguinte massa de ozônio pelo tempo de reação em 30 min:

$$[0,025 \times 0,0006 \times 1,2418 \times (1800/5)] \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = (m/E)\text{O}_3$$

$$(m/E)\text{O}_3 = 0,006706 = m/(48/6)$$

$$m\text{O}_3 = 0,05364 \text{ g} / 30 \text{ min. de reação}$$

Então, o resultado da vazão (mg/h) efetiva de ozônio será:

$$\text{Vazão} = 107,29 \text{ mg O}_3 \text{ h}^{-1}$$

Tabela 15 - Vazão mássica efetiva de ozônio em função da potência e vazão de entrada de oxigênio do ozonizador

Potência (W)	Vazão de O_2 (L h^{-1})	Vazão Mássica de O_3 (mg h^{-1})
100	3	59,6
	5	107,29

A Tabela 15 mostra que há um ganho maior na produção de ozônio com o aumento da corrente de O_2 alimentada ao gerador, sendo que na experimentação foram

efetuados os cálculos para determinar em cada experimento a quantidade de ozônio reagida no sistema fotocatalítico. Os resultados estão demonstrados conforme Tabela 16.

Tabela 16 – Quantidade de ozônio reagida para cada condição experimental do planejamento L₁₆

Experimento	Vazão de O ₂ (L h ⁻¹)	Quantidade Reagida de O ₃ (mg h ⁻¹)	Quantidade não Reagida de O ₃ (mg h ⁻¹)
1	3	59,01	0,59
2	5	103,05	4,24
3	5	106,23	1,06
4	3	54,3	5,3
5	3	58,72	0,88
6	5	104,46	2,83
7	5	105,7	1,59
8	3	59,08	0,52
9	3	59,19	0,41
10	5	101,64	5,65
11	5	107,17	0,12
12	3	58,72	0,88
13	3	55,01	4,59
14	5	106,35	0,94
15	5	103,76	3,53
16	3	59,07	0,53

O sistema experimental para a entrada dos reagentes caracteriza-se por ser hermeticamente fechado. A Tabela 16 demonstra que as quantidades de ozônio reagidas em cada condição experimentada foram elevadas, se comparado com a quantidade produzida pelo aparelho em cada vazão de O₂. A quantidade não reagida no sistema é neutralizada com solução de iodeto de potássio e, em seguida, transformada em O₂ que é liberado para a tubulação do esgoto. Este processo para a produção de O₂ é enviada para o esgoto é através de um sistema à vácuo.

5.6 Resultados do Arranjo Ortogonal de Taguchi L₁₆ para a remoção de COT

A Tabela 17 mostra a variação percentual na resposta de COT para os experimentos realizados do planejamento experimental L₁₆. Os experimentos 13 e 15

apresentaram uma maior porcentagem de remoção de COT para o processo oxidativo avançado (O₃/UV e Foto-Fenton).

Tabela 17 – Arranjo Ortogonal de Taguchi L₁₆ para a porcentagem de remoção de COT

Experimentos do Arranjo Ortogonal de Taguchi (L ₁₆)	% Redução de COT
1	18,28
2	23,82
3	9,83
4	15,74
5	23,72
6	22,48
7	15,89
8	15,55
9	25,71
10	23,74
11	22,88
12	21,07
13	29,07
14	26,78
15	28,68
16	21,82

A análise estatística do planejamento de Taguchi L₁₆ (Figura 14) demonstrou os parâmetros mais significativos para a degradação da matéria orgânica do efluente, sendo estes correspondentes ao pH=3 ajustados no nível baixo e aos fatores ajustados no nível máximo que são: 46,5 g de peróxido de hidrogênio, 1,55 g de íons ferrosos e potência da lâmpada ultravioleta igual a 28W. No planejamento experimental utilizado, também foram avaliados as interações entre os fatores, no qual os mais significativos para o processo foram: peróxido de hidrogênio e pH ajustado no nível 1 e peróxido de hidrogênio e temperatura no nível 2.

Segundo Malik e Saha (2003), a influência do peróxido com a temperatura está relacionada pela relação da eficiência da utilização deste composto e sua acelerada decomposição no meio reacional.

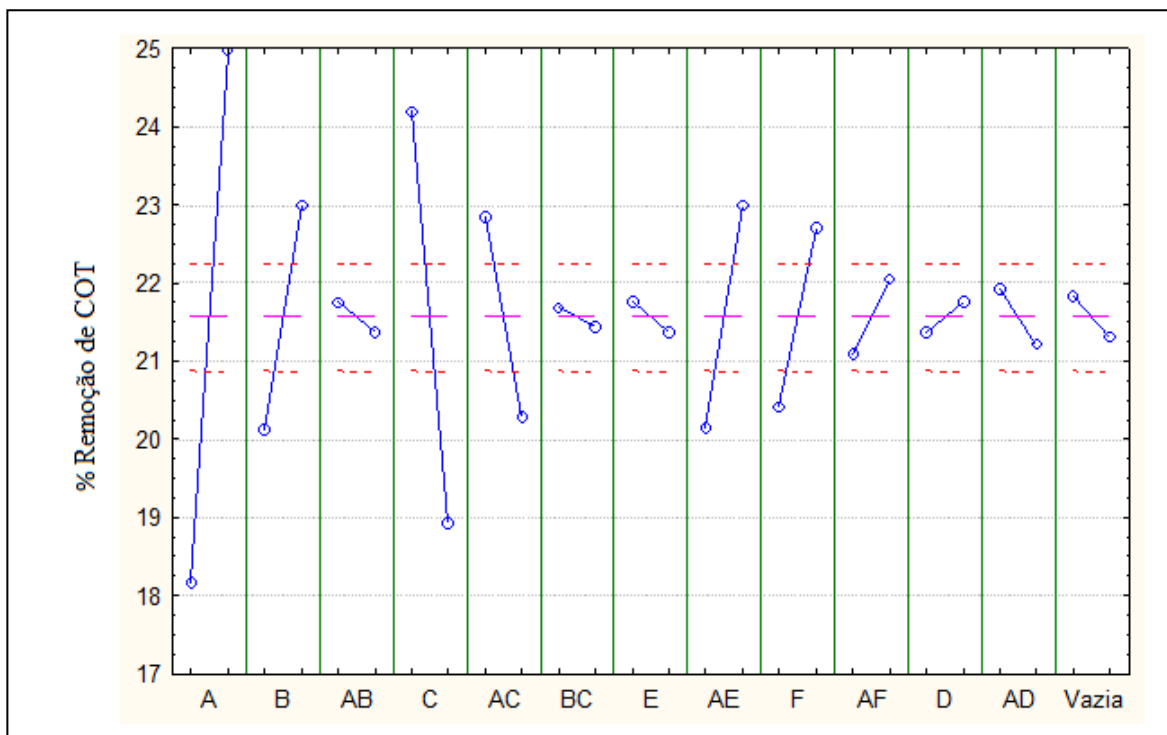


Figura 14 – Efeitos principais das medidas de variação percentual de COT no tratamento do efluente fenólico do planejamento L_{16}

A significância estatística dos fatores e de suas interações para a redução de COT para o tratamento do efluente fenólico foi confirmada pela análise de variância (ANOVA), conforme Tabela 18.

A análise estatística; a um nível de confiança de 95%; demonstrou os fatores mais significativos para a remoção da carga orgânica. Segundo a Distribuição F cujo valor crítico é 18,51 e para um p-value menor que 5%, os fatores mais importantes para a degradação da matéria orgânica do efluente fenólico foram H_2O_2 , Fe^{+2} , pH, UV e as interações H_2O_2 /pH e H_2O_2 /temperatura. O fator mais significativo foi o peróxido de hidrogênio com F igual a 195,6763 e um p-value de 0,51%, em seguida, os demais fatores são o pH (F=117,2441 e p-value=0,84%), íons ferrosos (F=34,6842 e p-value= 2,76%), potência da lâmpada (F=22,3531 e p-value=4,19) e as interações H_2O_2 /pH (F=27,5844 e

p-value= 3,44%) e H₂O₂/temperatura (F=34,3219 e p-value=2,79%). Os valores obtido pela análise de variância confirmam a significância mostrada pela gráfico dos efeitos principais.

Tabela 18 – Análise de variância do arranjo ortogonal de Taguchi L₁₆ obtida para a remoção de COT(%)

Fatores	Soma dos Quadrados (SQ)	Grau de liberdade (gl)	Soma da Média dos Quadrados (SMQ)	F	P
1- A	185,2321	1	185,2321	195,6763	0,0051
2- B	32,8329	1	32,8329	34,6842	0,0276
3- AB	0,555	1	0,555	0,5863	0,5239
4- C	110,9862	1	110,9862	117,2441	0,0084
5- AC	26,1121	1	26,1121	27,5844	0,0344
6- BC	0,2304	1	0,2304	0,2434	0,6706
7- E	0,5852	1	0,5852	0,6182	0,5141
8- AE	32,49	1	32,49	34,3219	0,0279
9- F	21,16	1	21,16	22,3531	0,0419
10- AF	3,6672	1	3,6672	3,874	0,1879
11- D	0,6162	1	0,6162	0,651	0,5045
12- AD	2,0164	1	2,0164	2,1301	0,2819
13- Vazia	1,1025	1	1,1025	1,1647	0,3934
Residual	1,8933	2	0,9466		

O melhor experimento para a degradação da carga orgânica do efluente fenólico foi a condição experimental número 13 com 29,07% de remoção. A condição experimentada apresenta peróxido de hidrogênio igual a 46,5g, íons ferrosos igual a 1,55g, pH=3, vazão de ozônio igual a 3L/h, temperatura de 30°C e potência da lâmpada ultravioleta de 28W.

5.7 Resultados do Arranjo Ortogonal de Taguchi L₁₆ para a remoção da DQO

A Tabela 19 apresenta a porcentagem de degradação de DQO para os experimentos realizados pelo planejamento experimental L₁₆. Os dados experimentais demonstram que os experimentos 9 e 15 apresentaram maior porcentagem de remoção de DQO.

Tabela 19 – Arranjo ortogonal de Taguchi L₁₆ para a porcentagem de remoção de DQO

Experimentos do Arranjo Ortogonal de Taguchi (L ₁₆)	% Redução de DQO
1	29,06
2	44,12
3	17,7
4	59,11
5	38,11
6	33,73
7	49,37
8	23,33
9	64,29
10	32,07
11	57,21
12	44,61
13	60,41
14	40,17
15	82,02
16	30,79

A análise do planejamento de Taguchi pelo gráfico dos efeitos (Figura 15) indica que os fatores peróxido de hidrogênio (nível 2 = 46,5 g), temperatura igual a 30°C e potência da lâmpada igual a 28W foram os fatores mais significativos para o processo de degradação. As interações H₂O₂/temperatura e H₂O₂/UV ajustados no nível 2 demonstraram sua relevância para a remoção da DQO.

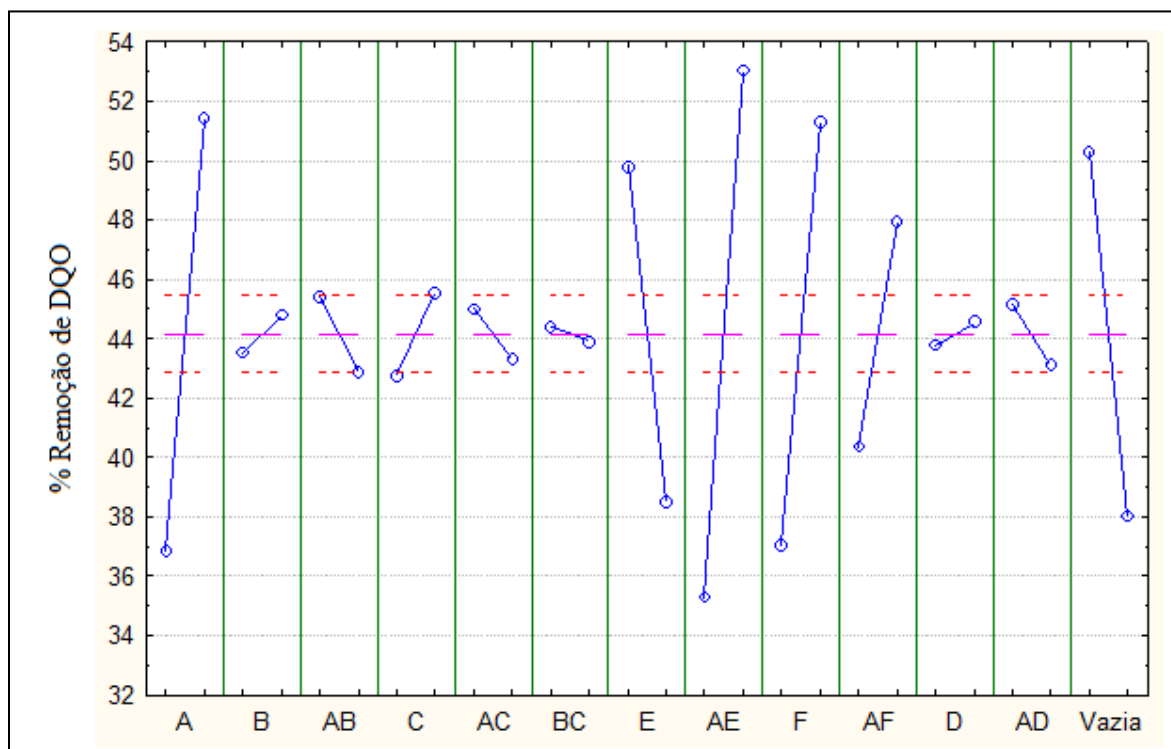


Figura 15 – Efeitos principais das medidas de variação percentual de DQO no tratamento do efluente fenólico do planejamento L₁₆

A Tabela 20 apresenta a ANOVA dos fatores envolvidos no tratamento do efluente fenólico com o processo Foto-Fenton e UV/O₃. A análise de variância; com 95% de confiança, F crítico igual a 18,51 e p-value menor que 5%; demonstrou que os fatores significativos para a remoção da DQO foram: o peróxido de hidrogênio (F= 255,6749 e p-value=0,39%), temperatura (F=154,0925 e p-value=0,64%) e potência da lâmpada (F=243,5522 e p-value= 0,41%). As interações H₂O₂/temperatura (F=378,5617 e p-value=0,26%) e H₂O₂/UV (F=68,9323 e p-value=1,42%) foram significativas para o processo de remoção da DQO.

Tabela 20 – Análise de variância do arranjo ortogonal de Taguchi L₁₆ obtida para a remoção de DQO (%)

Fatores	Soma dos Quadrados (SQ)	Grau de liberdade (gl)	Soma da Média dos Quadrados (SMQ)	F	P
1- A	851,035	1	851,035	255,6749	0,0039
2- B	6,388	1	6,388	1,9192	0,3002
3- AB	25,781	1	25,781	7,7453	0,1085
4- C	29,784	1	29,784	8,948	0,0959
5- AC	11,475	1	11,475	3,4475	0,2044
6- BC	0,833	1	0,833	0,2502	0,6666
7- E	512,909	1	512,909	154,0925	0,0064
8- AE	1260,073	1	1260,073	378,5614	0,0026
9- F	810,683	1	810,683	243,5522	0,0041
10- AF	229,447	1	229,447	68,9323	0,0142
11- D	2,504	1	2,504	0,7524	0,4772
12- AD	16,831	1	16,831	5,0564	0,1535
13- Vazia	603,562	1	603,562	181,3271	0,0055
Residual	6,657	2	3,329		

A melhor condição experimental na remoção da DQO de acordo com o gráfico dos efeitos é a condição número 15 que corresponde a 82,02% de remoção. Os parâmetros utilizados neste processo foram : 46,5g de H₂O₂, 1,55g de Fe⁺², pH=5, temperatura de 30°C, potência ultravioleta igual a 28W e vazão de ozônio igual a 5 L/h.

5.8 Resultados do Arranjo Ortogonal de Taguchi L₁₆ para a remoção de Fenóis Totais (FT)

Segundo Nuhoglu e Yalci (2005), o método colorimétrico; 4-amino antipirina; foi utilizado para a determinação da remoção dos compostos fenólicos. A cinética da degradação destes compostos foi realizada em um reator batelada, e em seguida modelada

matematicamente. No início do processo de tratamento, a concentração inicial dos fenóis era de 1450 mg l^{-1} . A etapa final da degradação apresentou concentrações de fenóis iguais a 25 e 100 mg l^{-1} , que correspondem a porcentagens de remoção da ordem de 98% e 93% , respectivamente.

Li et al. (2011) estudaram a cinética de oxidação catalítica dos poluentes fenólicos, sendo que a determinação de fenóis foi realizada através do método: 4-amino antipirina. O monitoramento da degradação dos compostos fenólicos; fenol, 2-clorofenol, 4 clorofenol e 2,4 diclorofenol; foram realizados por este método. O método utilizado foi altamente significativo para o acompanhamento cinético dos compostos fenólicos e de seus derivados.

Tabela 21 – Arranjo ortogonal de Taguchi L_{16} para a remoção de Fenóis Totais (%)

Experimentos do Arranjo Ortogonal de Taguchi (L_{16})	% Redução de Fenóis Totais
1	100
2	100
3	100
4	98,72
5	100
6	100
7	100
8	100
9	96,91
10	68,43
11	97,51
12	93,56
13	99,32
14	85,08
15	69,82
16	91,89

A porcentagem de remoção de Fenóis Totais para os experimentos realizados pelo Arranjo Ortogonal de Taguchi L_{16} está descrito conforme Tabela 21. O método para a determinação utilizado foi o colorimétrico da 4-amino antipirina. Os dados experimentais demonstram que a maioria das condições experimentadas apresentou valores altamente significativos para a porcentagem de remoção de Fenóis Totais

Os fatores significantes para a remoção de Fenóis Totais é demonstrado no gráfico dos efeitos (Figura 16). Os parâmetros mais significantes para o processo de degradação da matéria orgânica do efluente fenólico é o peróxido de hidrogênio (nível 1 = 38,7 g), vazão de ozônio igual a 3L/h e potência da lâmpada igual a 16W. As interações íons ferrosos/pH H_2O_2/O_3 e H_2O_2/UV ajustados no nível 2 demonstraram sua relevância para a remoção dos Fenóis Totais.

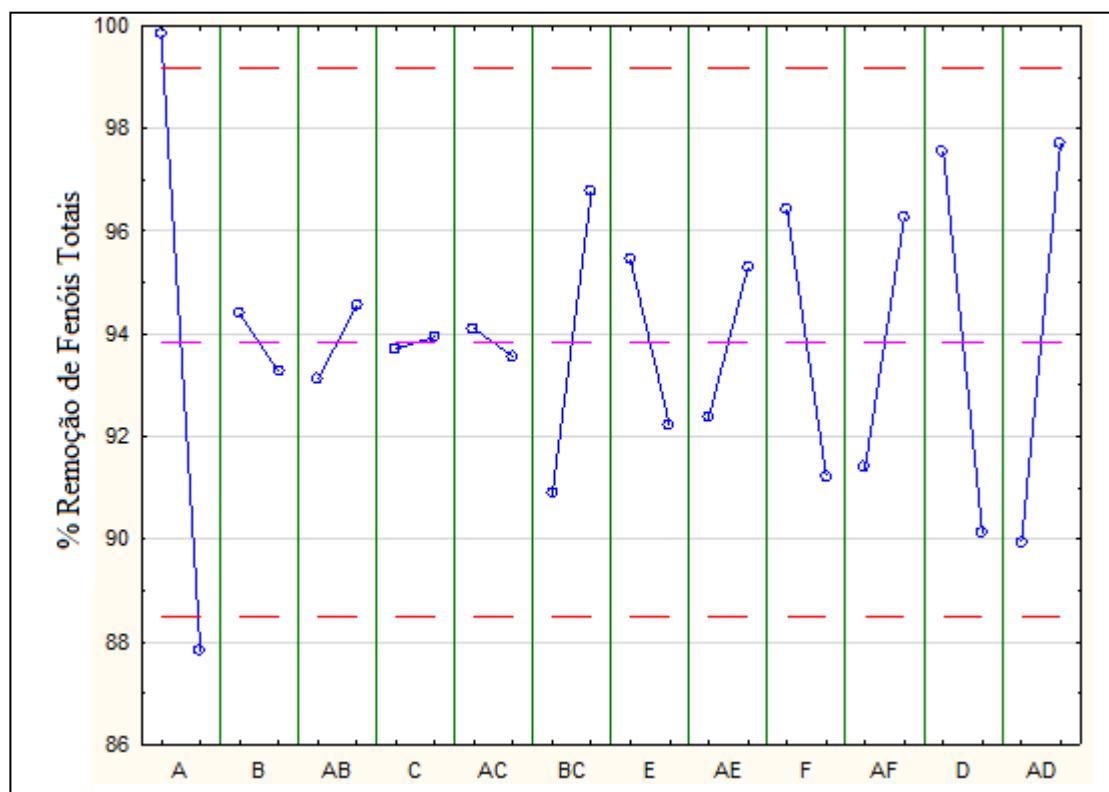


Figura 16 – Efeitos principais das medidas de variação percentual de Fenóis Totais no Tratamento do efluente fenólico do planejamento L_{16}

A análise de variância (ANOVA) com $F > 2$ demonstrou os fatores significantes para a remoção dos fenóis totais. Os fatores significativos para este processo foram o

peróxido de hidrogênio ($F= 10,0924$) e ozônio ($F=3,8686$). A interação H_2O_2/O_3 ($F=4,2083$) foi significativa para o processo oxidativo. Segundo Phadke (1989), um valor F estatisticamente maior do que 2 é considerado como um efeito (fator) significativo, conforme a Tabela 22.

Tabela 22 – Análise de variância obtida do arranjo ortogonal de Taguchi L_{16} para a remoção de Fenóis Totais (%)

Fatores	Soma dos Quadrados (SQ)	Grau de liberdade (gl)	Soma da Média dos Quadrados (SMQ)	F	P
1- A	578,4025	1	578,4025	10,0924	0,0502
2- B	5,0850	1	5,0850	0,0887	0,7852
3- AB	8,3810	1	8,3810	0,1462	0,7276
4- C	0,1936	1	0,1936	0,0034	0,9573
5- AC	1,1664	1	1,1664	0,0203	0,8956
6- BC	138,8862	1	138,8862	2,4234	0,2174
7- E	41,8609	1	41,8609	0,7304	0,4556
8- AE	33,9889	1	33,9889	0,5931	0,4973
9- F	107,8482	1	107,8482	1,8818	0,2637
10- AF	94,9650	1	94,9650	1,6570	0,2883
11- D	221,7121	1	221,7121	3,8686	0,1439
12- AD	241,1809	1	241,1809	4,2083	0,1326
13- Vazia	171,9315	3	57,3105		
Residual					

Na avaliação estatística, a melhor condição experimental para a remoção de fenóis totais é de 100%, sendo que de acordo com o gráfico dos efeitos (Figura 16), o ajuste dos níveis experimentais correspondem a condição número 8 da Tabela 21. Os parâmetros utilizados neste processo foram: 38,7g de H_2O_2 , 1,55g de Fe^{+2} , pH=5, temperatura de 35 °C, potência ultravioleta igual a 16W e vazão de ozônio igual a 3 L/h.

O processo de ozonização para a remoção de Fenóis Totais é altamente eficiente, sendo assim contribui para o aumento da biodegradabilidade do efluente. Os estudos

mostram que os processos de ozonização também podem promover certa redução na DQO e no teor de COT, porém geralmente os níveis de redução de matéria orgânica são menores que os obtidos com outros tipos de processos oxidativos ou necessitam de um dispêndio maior de reagentes e/ou energia (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

Segundo McMurry (2005), os compostos aromáticos com grupos substituintes desativantes, como cloro, sofrem ozonólise mais lentamente que compostos aromáticos com grupos substituintes ativantes, como o grupo hidroxila. Em geral, as formas ionizadas ou dissociadas dos compostos orgânicos reagem muito mais rapidamente com o ozônio que as formas neutras (não dissociadas). Além disso, as reações de ozonólise direta não costumam promover a oxidação completa dos compostos orgânicos até CO_2 e H_2O , sendo aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos os principais produtos deste tipo de reação (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000).

No planejamento de Taguchi através dos fatores mais significativos (quantidade de H_2O_2 e irradiação UV), a remoção da DQO (%), COT (%) foram influenciadas pela combinação dos dois processos utilizados (Foto-Fenton e O_3/UV), no qual os perfis de degradação demonstram uma grande variabilidade da remoção ao longo do tempo experimental (conforme item 5.10.1). Este fato pode ser relacionado ao excesso de íons hidroxila e pela menor quantidade de íons ferrosos, no qual afetaram o equilíbrio químico das substâncias no meio reacional.

Na etapa de otimização através do MSR, os processos foram avaliados separadamente em duas planilhas experimentais; MSR (Foto-Fenton) e MSR (O_3/UV); com o objetivo de propor o melhor processo para a degradação da matéria orgânica do efluente fenólico. No MSR (Foto-Fenton) as variáveis estudadas foram concentrações de H_2O_2 e de Fe^{2+} na presença de irradiação UV. No MSR (O_3/UV) as variáveis estudadas foram vazão e potência de ozônio na presença de UV.

5.9 Otimização do processo de Taguchi (Foto-Fenton e O_3/UV) pelo MSR ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Os parâmetros selecionados; relações mássicas de Fe^{2+} e H_2O_2 ; no planejamento de Taguchi foram otimizados através do MSR, tendo como variáveis respostas a porcentagem de redução de COT, DQO e Fenóis Totais.

Os ensaios foram realizados com o procedimento experimental do planejamento de Taguchi, no qual as variáveis mais significativas obtidas por meio dos gráficos dos efeitos foram mantidas para compor o MSR. Em todos os experimentos os parâmetros de maior importância sobre o processo: peróxido de hidrogênio, temperatura e potência da lâmpada, foram mantidos de acordo com as condições de melhor ajuste definidas no planejamento (temperatura de 30 °C e potência da lâmpada igual a 28 W). De acordo com a literatura, no tratamento Foto-Fenton devem ser utilizados: maiores relações mássicas de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ e $\text{pH}=3$, pois são fatores essenciais para o processo de degradação. O tempo de tratamento foi de 90 minutos, sendo retiradas alíquotas para determinação das variáveis respostas ao final de cada experimento.

5.9.1 Resultados do MSR ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) para a remoção de COT

A porcentagem de remoção de COT para os experimentos realizados pelo MSR ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) está descrito conforme Tabela 23. O experimento 10 apresenta maior porcentagem de remoção da carga orgânica, ou seja, igual a 54,68%.

Tabela 23 – MSR Foto-Fenton para a remoção de COT (%)

Experimento	Íons		COT
	Ferrosos	Peróxido	
1	-1	-1	12,14
2	1	-1	15,28
3	-1	1	33,66
4	1	1	42,35
5	0	0	49,58
6	0	0	51,26
7	0	0	52,69
8	$-(2)^{1/2}$	0	47,6
9	0	$(2)^{1/2}$	44,53
10	$(2)^{1/2}$	0	54,68
11	0	$-(2)^{1/2}$	1,44

No gráfico de Pareto está demonstrado as estimativas dos efeitos da porcentagem de remoção de COT, sendo considerados significativos os termos cujos valores de $t_{\text{calculado}}$ (representado pelas barras no gráfico de Pareto) apresentam se superiores ao valor de t_{tabelado} (representado pela linha tracejada do gráfico), para a distribuição t de Student, a 95 % de confiança, conforme Figura 17.

Na análise do gráfico de Pareto, a adição do peróxido de hidrogênio para o modelo quadrático foi extremamente importante para o processo de remoção da carga orgânica do efluente fenólico. A relevância da adição do peróxido quadrático a um nível de significância de 0,05% é confirmada pelos valores de t Student , no qual $t_{\text{calculado}} = 3,29$ sendo o $t_{\text{crítico}}$ igual a 2,5706.

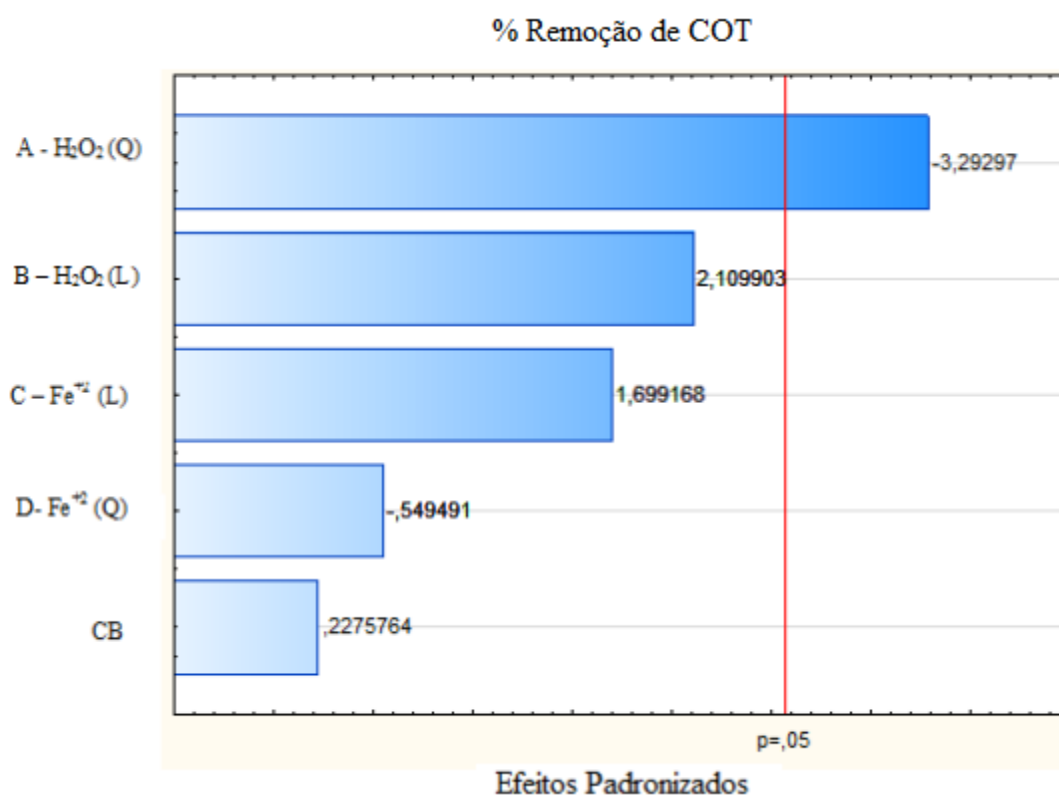


Figura 17 – Estimativa dos efeitos (ao nível de 95% de confiança) através do gráfico de pareto das variáveis respostas para o reagente Fenton na remoção de COT (%)

Na Tabela 24 é apresentada a análise de variância para o modelo linear e quadrático proposto para explicar a resposta redução de COT, com base nos termos significativos do gráfico de Pareto e na análise de variância dos efeitos. A análise de variância (ANOVA), com 95% de confiança, F crítico igual a 6,61 e p-value menor que

5%; demonstrou que o fator significativo para a remoção do COT foi o peróxido de hidrogênio para o modelo quadrático ($F= 10,8436$ e $p\text{-value}=2,16\%$).

Tabela 24 – Análise de variância do MSR Foto-Fenton obtida para a remoção de COT (%)

Fatores	Soma dos Quadrados (SS)	Grau de liberdade (gl)	Soma da Média dos Quadrados (SMQ)	F	P
A- H ₂ O ₂ (Q)	1612,300	1	1612,300	10,8436	0,0216
B- H ₂ O ₂ (L)	661,906	1	661,906	4,4517	0,0886
C- Fe ²⁺ (L)	429,284	1	429,284	2,8872	0,1500
D- Fe ²⁺ (Q)	44,894	1	44,894	0,3019	0,6063
CB	7,701	1	7,701	0,0518	0,8289
Erro	743,432	5	148,686		
Total SS	3483,202	10			

Na Figura 18 a, a porcentagem de remoção de COT aumenta na medida em que a quantidade mássica do H₂O₂ e Fe²⁺ estão aumentando. É possível observar uma queda significativa no modelo quadrático do MSR quando o reagente Fenton está no nível baixo (-1). A maior redução de COT (54,68 %) foi observada para o nível 0 do peróxido de hidrogênio e íons ferrosos no nível alto +1,5, o que corresponde a condição experimental número 10 da planilha de superfície de resposta. Na Figura 18 b observa-se que a maioria dos dados experimentais estão distribuídos na região ótima, no qual está indicado pelas colorações vermelha clara e escura.

Os parâmetros utilizados na otimização da degradação da matéria orgânica do efluente fenólico para a melhor condição experimental foram: peróxido de hidrogênio igual a 48,3 g e íons ferrosos com 5,95 g. A condição experimental número 10, com 54,68% de remoção da carga orgânica do efluente, foi a mais significativa para o processo.

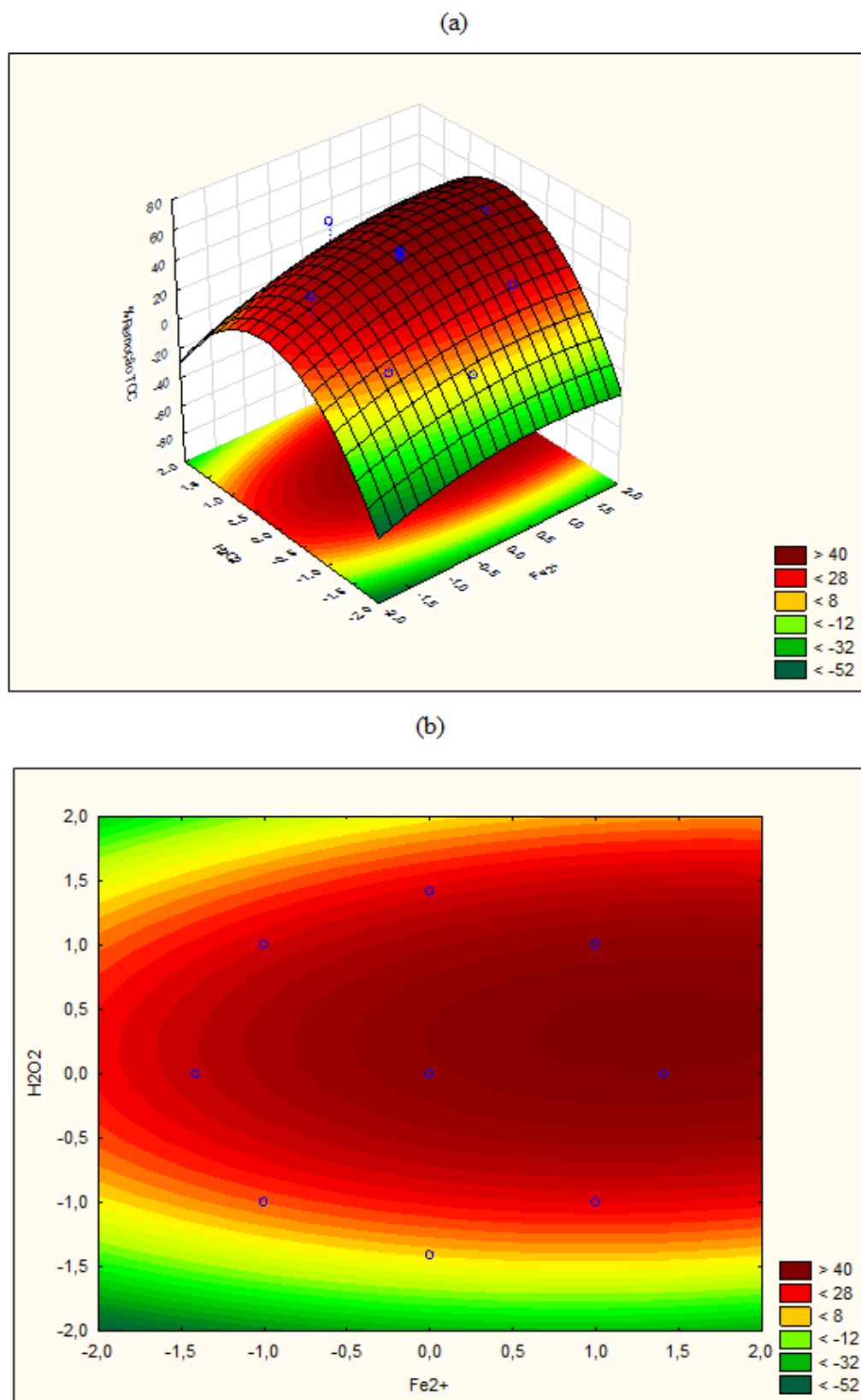


Figura 18 – Superfície de resposta (a) e curvas de nível (b), que relaciona a quantidade mássica de Fe^{+2} e de H_2O_2 para a remoção de COT (%)

5.9.2 Resultados do MSR ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) para a remoção da DQO

A remoção da DQO (%), para os experimentos realizados pelo Método de Superfície de Resposta ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$), demonstrou que a condição experimental de número 10 apresenta a maior porcentagem de remoção da DQO, ou seja, igual a 78,73%, conforme Tabela 25.

Tabela 25 – MSR Foto-Fenton para a remoção de DQO (%)

Experimento	Íons		DQO
	Ferrosos	Peróxido	
1	-1	-1	50,13
2	1	-1	30,95
3	-1	1	61,75
4	1	1	68,75
5	0	0	75,4
6	0	0	76,42
7	0	0	77,02
8	$-(2)^{1/2}$	0	73,53
9	0	$(2)^{1/2}$	72,1
10	$(2)^{1/2}$	0	78,73
11	0	$-(2)^{1/2}$	14,13

Analisando o gráfico de Pareto, Figura 19, a adição do peróxido de hidrogênio para o modelo quadrático para um nível de significância de 0,05% é confirmada pelo teste t ($t_{\text{calculado}} = 2,5742$ para um $t_{\text{crítico}}$ igual a 2,5706). O peróxido de hidrogênio é um fator relevante para a remoção da demanda química do efluente, assim como, para a carga orgânica.

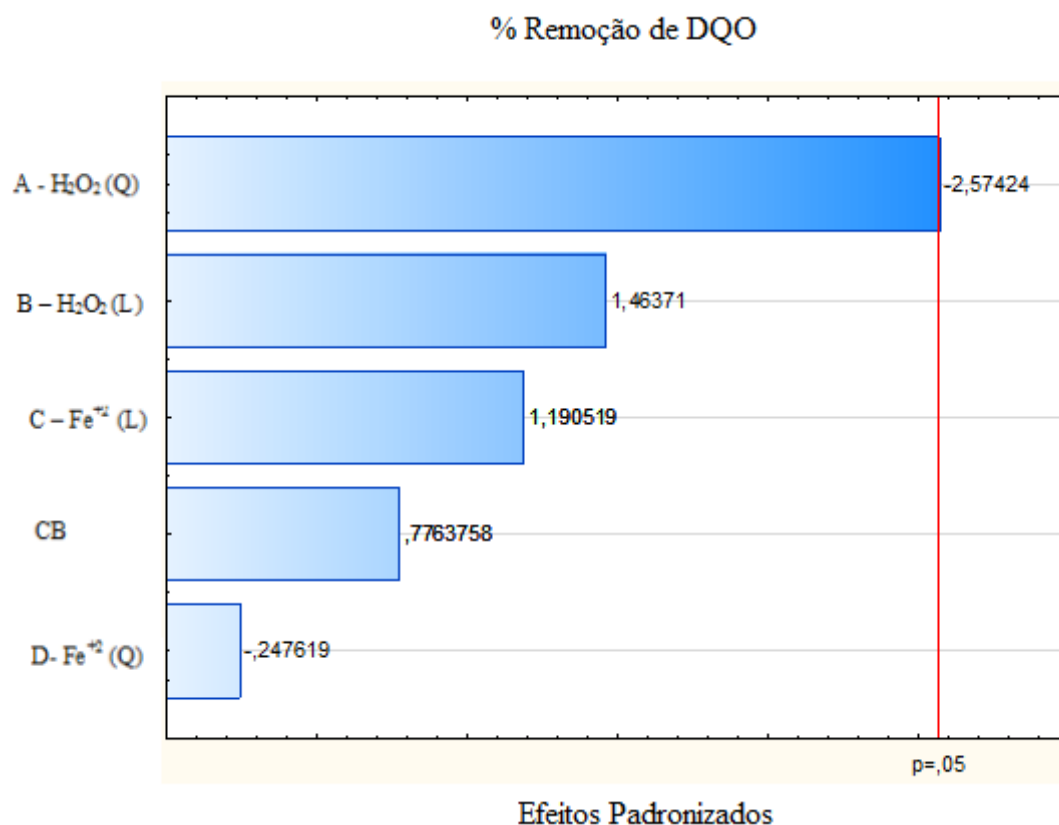


Figura 19 – Estimativa dos efeitos (ao nível de 95% de confiança) através do gráfico de pareto das variáveis respostas para o reagente Fenton na remoção de DQO (%)

A remoção da DQO demonstrou pela análise de variância dos efeitos, que o fator A (H₂O₂ quadrático) apresentou efeito significativo a um nível de significância de 95 % (teste t). A variável peróxido de hidrogênio para o modelo quadrático apresentou F= 6,6267 e p-value= 4,978%, conforme Tabela 26.

Tabela 26 – Análise de variância do MSR Foto-Fenton obtida para a remoção de DQO (%)

Fatores	Soma dos Quadrados (SS)	Grau de liberdade (gl)	Soma da Média dos Quadrados (SMQ)	F	P
A- H ₂ O ₂ (Q)	1883,788	1	1883,788	6,6267	0,04978
B- H ₂ O ₂ (L)	609,039	1	609,039	2,1425	0,2031
C- Fe ²⁺ (L)	402,910	1	402,910	1,4173	0,2873
D- Fe ²⁺ (Q)	17,430	1	17,430	0,0613	0,8143
CB	171,348	1	171,348	0,6028	0,4726
Erro	1421,364	5	284,273		
Total SS	4569,234	10			

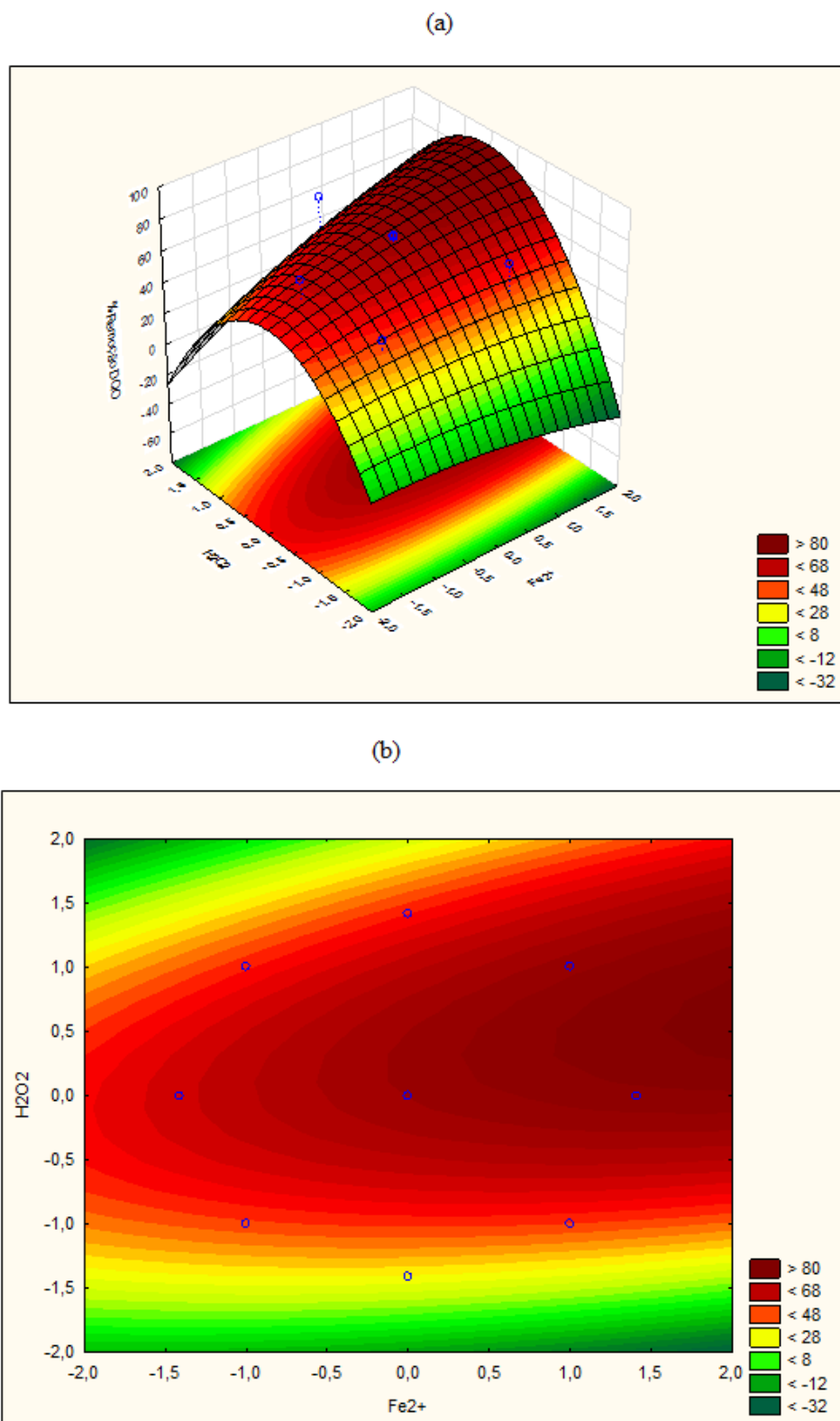


Figura 20 – Superfície de resposta (a) e curvas de nível (b), que relaciona a quantidade mássica de Fe^{2+} e de H_2O_2 para a remoção de DQO (%)

A Figura 20 apresenta a superfície de resposta (a) para a porcentagem de remoção de DQO. Esta aumenta na mesma medida que o reagente Fenton, no qual nesta figura pode ser verificado que o H_2O_2 está aumentando conforme se encaminha do nível intermediário (0) para o nível alto e o Fe^{+2} no nível alto (+1,5). No gráfico de curvas de nível (b), pode-se observar que a maioria dos dados experimentais estão distribuídos na região ótima. O maior percentual de redução de DQO é igual a 78,73% para o MSR Foto-Fenton, no qual os parâmetros utilizados nessa condição experimental foram $\text{H}_2\text{O}_2= 48,3$ g e $\text{Fe}^{+2}=5,95$ g.

5.9.3 Resultados do MSR ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) para a remoção de Fenóis Totais (FT)

A Tabela 27 apresenta os experimentos realizados pelo MSR ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) para a degradação dos compostos fenólicos. A maior porcentagem de remoção de Fenóis Totais é representada pela condição experimental número 10, ou seja, igual a 98,1%.

Tabela 27 – MSR Foto-Fenton para a remoção de Fenóis Totais (%)

Experimento	Íons		FT
	Ferrosos	Peróxido	
1	-1	-1	59,33
2	1	-1	71,55
3	-1	1	94,77
4	1	1	97,03
5	0	0	80,13
6	0	0	76,61
7	0	0	79,75
8	$-(2)^{1/2}$	0	24,48
9	0	$(2)^{1/2}$	34,53
10	$(2)^{1/2}$	0	98,1
11	0	$-(2)^{1/2}$	9,74

A Figura 21 demonstra que os parâmetros lineares e quadráticos não foram significativos para um nível de significância de 0,05%.

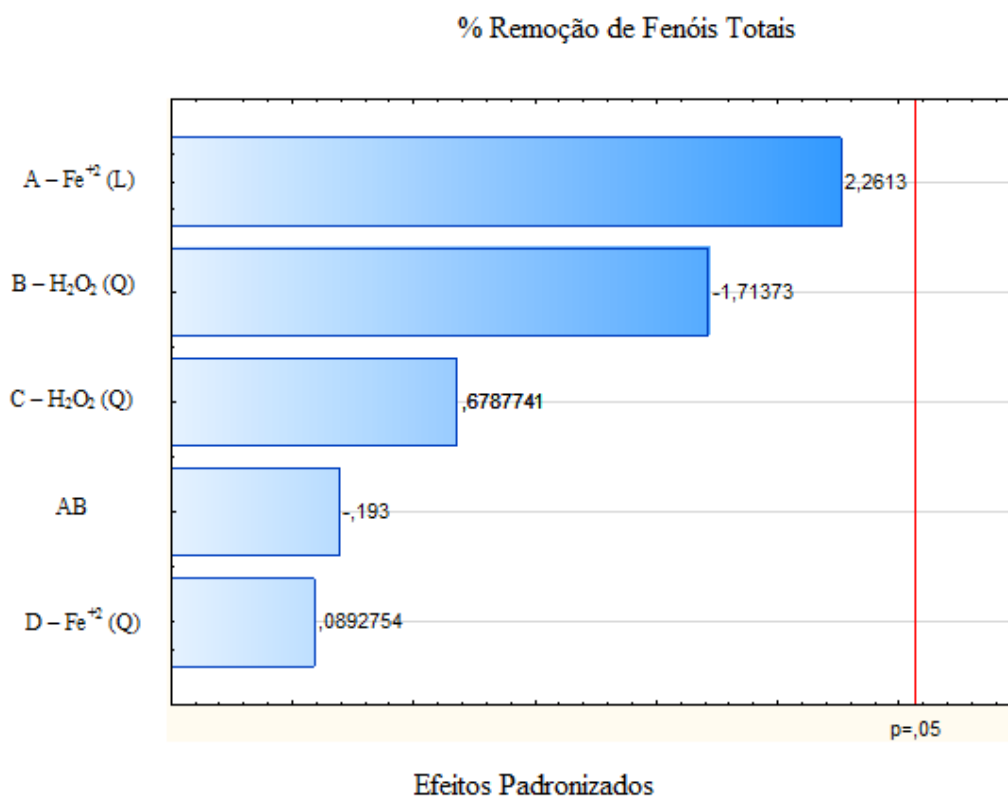


Figura 21 – Estimativa dos efeitos (ao nível de 95% de confiança) através do gráfico de pareto das variáveis respostas para o reagente Fenton na remoção de Fenóis Totais (%)

A análise de variância (ANOVA) com $F > 2$ demonstrou os fatores significantes para a remoção dos fenóis totais. Os fatores significativos para este processo foram o peróxido de hidrogênio ($F=2,9369$) para o modelo quadrático e íons ferrosos ($F=5,1135$) para o modelo linear. Segundo Phadke (1989), um valor F estatisticamente maior do que dois é considerado como um efeito (fator) significativo, conforme Tabela 28.

Tabela 28 – Análise de variância do MSR Foto-Fenton para a remoção de Fenóis Totais(%)

Fatores	Soma dos Quadrados (SS)	Grau de liberdade (gl)	Soma da Média dos Quadrados (SMQ)	F	P
A- Fe ²⁺ (L)	3404,544	1	3404,544	5,1135	0,0732
B- H ₂ O ₂ (Q)	1955,364	1	1955,364	2,9369	0,1473
C- H ₂ O ₂ (L)	306,756	1	306,756	0,4607	0,5274
D- Fe ²⁺ (Q)	5,306	1	5,306	0,0079	0,9323
CB	3328,992	5	665,798		
Erro	3328,992	5	665,798		
Total SS	4569,234	10			

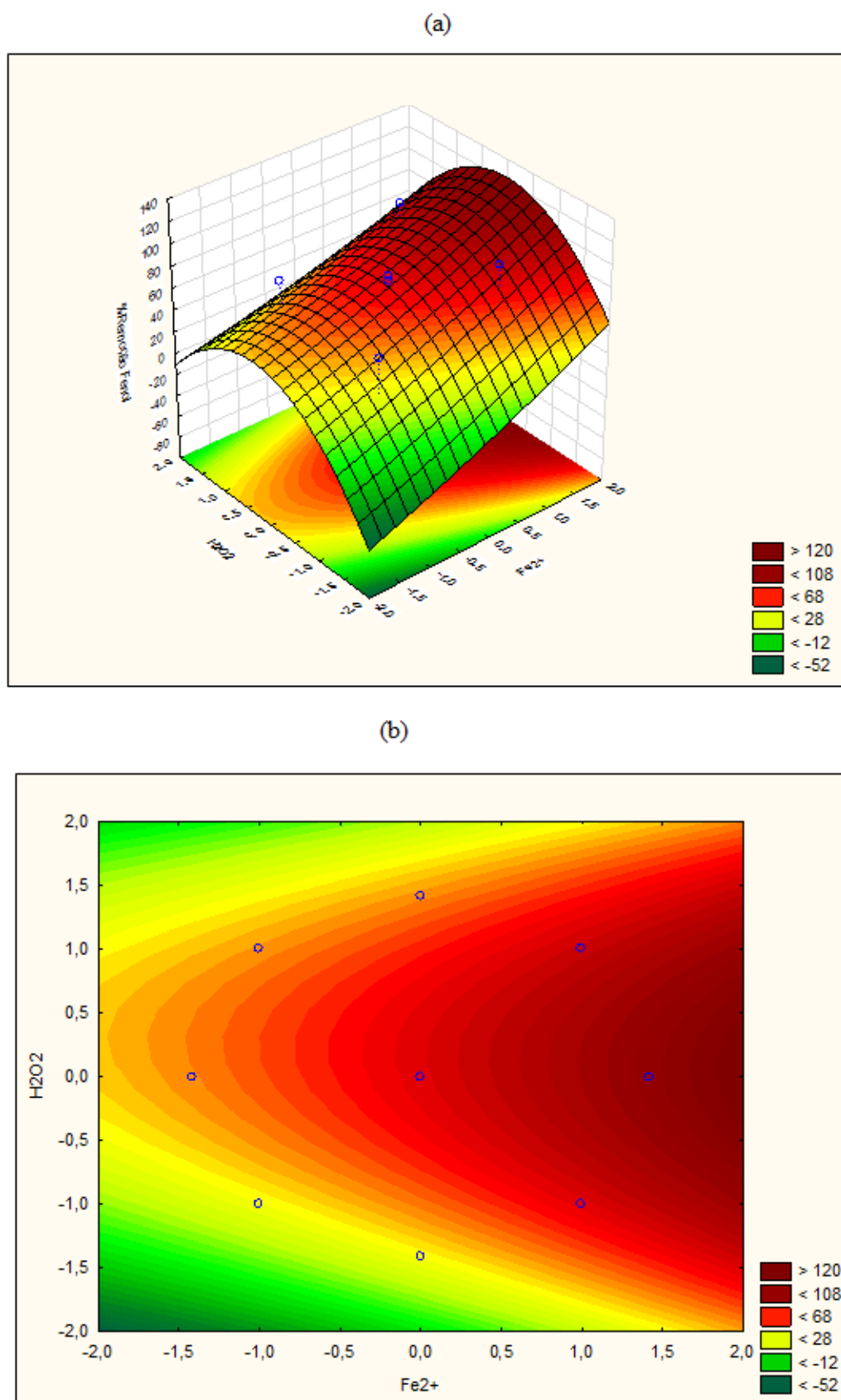


Figura 22 – Superfície de resposta (a) e curvas de nível (b), que relaciona a quantidade massa de Fe^{2+} e de H_2O_2 para a remoção de Fenóis Totais (%)

A superfície de resposta (a) e as curvas de nível (b) demonstram a porcentagem de remoção de Fenóis Totais, conforme Figura 22. Na superfície de resposta, observa-se que um aumento da degradação dos compostos fenólicos é obtido pelo reagente Fenton; no qual o aumento da porcentagem de remoção de fenóis ocorre com a elevação da quantidade massa de H_2O_2 para no nível alto e a de Fe^{+2} no nível intermediário (0) para o nível alto (+1,5). No gráfico de curvas de nível (b), pode-se observar que a elevação da remoção dos compostos fenólicos é acarretada pelo aumento do nível da quantidade mássica de Fe^{+2} , isso pode ser observado pela distribuição dos pontos experimentais na região ótima, pois somente alguns se encontram nesta região. O maior percentual de redução de Fenóis é igual a 98,1% para o MSR Foto-Fenton, no qual os parâmetros utilizados nessa condição experimental foram $\text{H}_2\text{O}_2= 48,3$ g e $\text{Fe}^{+2}=5,95$ g.

A utilização de um processo de otimização, MSR, para a remoção de COT, DQO e Fenóis totais do efluente fenólico é obtida através do estudo do processo oxidativo avançado Foto-Fenton. As variáveis respostas foram significativas para a degradação da matéria orgânica do efluente.

5.9.4 Resultados do MSR (O_3/UV) para a degradação da matéria orgânica do efluente fenólico.

Nesta etapa os parâmetros; vazão e potência de O_3 ; selecionados no planejamento de Taguchi foram otimizados através do MSR.

Os ensaios foram realizados com o mesmo procedimento experimental do planejamento de Taguchi. Em todos os experimentos os parâmetros de maior importância sobre o processo: pH, temperatura e potência da lâmpada, foram mantidos de acordo com as condições de melhor ajuste definidas na literatura e no planejamento (temperatura de $30\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5$ e potência da lâmpada igual a 28 W). O tempo de tratamento foi de 90 minutos, sendo retiradas alíquotas a cada 10 minutos para determinação das variáveis respostas ao final de cada experimento.

O tratamento O_3/UV não foi eficiente para a remoção da DQO (%) e COT (%), no qual podem ser vistas de acordo com a Tabela 29.

O processo oxidativo ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) foi realizado para o tratamento do efluente fenólico, e os resultados obtidos foram insignificantes para a degradação da carga orgânica do efluente.

Tabela 29 – MSR O_3/UV para a remoção de DQO (%) e COT (%)

Exp	Potência	Vazão	DQO	COT
1	-1	-1	24,57	4,27
2	1	-1	11,11	3,34
3	-1	1	12,2	11,1
4	1	1	2,29	10,98
5	0	0	11,48	10,08
6	0	0	11,23	10,13
7	0	0	10,27	10,19

Portanto, para que a degradação da matéria orgânica do efluente utilizado neste trabalho seja eficiente, é necessária a utilização do processo Foto-Fenton. Os resultados obtidos para o processo de oxidação foram satisfatórios e são traduzidos pelo MSR, através da condição experimental número 10 para a remoção de COT(%), DQO(%) e Fenóis Totais(%). As variáveis respostas obtidas correspondem aos parâmetros $\text{H}_2\text{O}_2=48,3$ g e $\text{Fe}^{+2}=5,95$ g. A relação mássica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}=8$ é a ótima para a degradação da carga orgânica do efluente fenólico.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, no planejamento de Taguchi foram avaliados os processos de oxidação (Foto-Fenton e O_3/UV), no qual os valores de COT não apresentaram significativos para a remoção da carga orgânica. Neste planejamento experimental verificou que a maior redução de COT (%) está relacionada com o aumento das concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 e ausência de ozônio no meio reacional.

O MSR Foto-Fenton demonstrou que as condições ótimas de tratamento estavam dentro da região estudada, visto que o experimento realizado atingiu uma curvatura significativa, tornando-se necessária a realização do experimento estrela. Os resultados obtidos foram significativos para a remoção de COT (%), DQO (%) e Fenóis Totais (%), no qual a região ótima foi alcançada.

Na otimização do processo; MSR Foto Fenton; foi alcançada a maior porcentagem de remoção de DQO=78,73%, COT=54,68% e Fenóis Totais=98,10%, que corresponde a condição experimental número 10. Esta condição está associada à relação mássica peróxido de hidrogênio e íons ferrosos igual a oito, que corresponde a 47,8g de H_2O_2 e 5,95g de Fe^{+2} . Conclui-se que o processo Foto-Fenton é o mais indicado para o tratamento do efluente fenólico utilizado neste trabalho.

REFERÊNCIAS

ABDESSALEM, A. K.; BELLAKHAL, N.; OTURAN, N.; DACHRAOUI, M.; OTURAN, M. A. Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes. **Desalination**, v. 250, p. 450–455, 2010.

AGARWAL, S.; FERREIRA, A. E.; REIS, M. T. A.; ISMAEL, M. R. C.; FERREIRA, L. M.; MACHADO, R. M.; CARVALHO, J. M.R. A study on a combined process for the treatment of phenolic resin plant effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v.169, p.659–666, 2009.

ALNAIZY, R.; AKGERMAN, A. Advanced oxidation of phenolic compounds. **Advances in environmental research**, v. 4, p. 233-244, 2000.

ALMEIDA, L.C.; GARCIA-SEGURA, S.; BOCCHI, N.; BRILLAS, E. Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, p. 21–30, 2011.

APHA-AWWA. **Standart methods for examination of water and wastewater**. 20 th. ed. Washington DC: American Public Health Association – American Water works association, 1998.

ARSLAN-ALATON, I. Degradation of a commercial textile biocide with advanced oxidation process and ozone. **Journal of Environmental Management**, v.82, p. 145-154, 2007.

ARSLAN-ALATON, I.; TURELI, G.; OLMEZ-HANCI, T. Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton like advanced oxidation process: Optimization by response surface methodology. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, v. 202, p. 142-153, 2009.

ARSLAN-ALATON, I.; YALABIK, A. B.; OLMEZ-HANCI, T. Development of experimental design models to predict Photo-Fenton oxidation of a commercially important naphthalene sulfonate and its organic carbon content. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, p. 597–606, 2010.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, A. I.; BAHNEMMANN, D.W. Photochemical treatment of simulated dyehouse effluents by novel TiO₂ catalyst. **Water Science Technology**, p. 44-171, 2001.

ASSALIN, M. R.; DURÁN, N. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. **Revista Analytica**, n. 26, 2007.

AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO, C. A. L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbicos (nota técnica). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, p. 295-304, 2006.

AY, F.; CATALKAYA, E.C.; KARGI, F. A statistical experiment design approach for advanced oxidation of Direct Red azo-dye by photo-Fenton treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 230-236, 2009.

BARRADO, E.; VEGA, M.; GRANDE, P.; DEL VALLE, J.L. Optimization of a purification method for metal-containing wastewater by use of a Taguchi experimental design. **Water Research**, v. 30, p. 2309–2314, 1996.

BARROS, N.; BRUNS, R.E.; SCARMINIO, I. S. **Otimização e planejamento de Experimentos**. Campinas : Editora da Unicamp, 1995, p.291.

BATES, H. G. C. ;URI,N. Oxidation of aromatic compounds in aqueous solution by free radicals produced by photo-excited electron transfer in iron complexes.**Journal American Chemistry Society**, v.75, p. 2754-2759, 1953.

BIGDA, R.J., Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. **Chemical Engineering Progress**, v. 91, p. 62-66, 1995.

BORGHEI, S. M.; HOSSEINI, S. H. The treatment of phenolic wastewater using amoving bed biofilm reactor. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 1177, 2004.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. 2nd ed. São Paulo: CETESB, 1993.

BRITTO, J.M.; RANGEL, M.C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.

BRUNS, R. E.; NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S. **Como Fazer Experimentos**. 4. ed. Porto Alegre: Editora Artmed, 2010. 401p.

BURBANO, A. A.; DIONSYSION, D. D.; SUIDAN, M. T.; RICHARDSON, T. L. Oxidation kinetics and effect of ph on the degradation of MTBE with Fenton reagent. **Water research**, v. 39, p. 107-118, 2005.

BUSCA, G.; BERARDINELLI, S.; RESINI, C.; ARRIGHI, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p. 265-288, 2008.

CARDEÑA, U. M. J. **Tratamento de efluentes aquosos contendo clorofenóis por meio de processo oxidativo avançado Foto-Fenton**. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2009.

CARNEIRO, L. M. **Utilização de Processos Oxidativos Avançados na degradação de efluentes provenientes das indústrias de tintas**. 2007, 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena 2007.

CARR, S. A.; BAIRD, R.B. Mineralization as a mechanism for TOC removal: study of ozone/ozone-peroxide oxidation using FT-IR. **Water Research**, v. 34, n. 16, p. 4036-4048, 2000.

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

CHIANG, Y. M.; HSIEH, H.H. The use of the Taguchi method with grey relational analysis to optimize the thin-film sputtering process with multiple quality characteristic in color filter manufacturing. **Computers & Industrial Engineering**, v. 56, p. 648-661, 2009.

CHRISTIE, R. M. **Environmental Aspects of Textile Dyeing**, Cambridge, England: CRC Press Woodhead Publishing Textiles, 2007.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Índice de Qualidade das Águas**, 2007.

Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>, Acesso em: 08 jan. 2011.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para La eliminación de contaminantes. In: *Eliminacion de Contaminantes*. La Plata: Rede CYTED, 2001. Cap. 1.

DOOCEY, D.J.; SHARRATT, P.N.; CUNDY, C.S.; PLAISTED, R.J. Zeolite-Mediated advanced oxidation of model chlorinated phenolic aqueous waste Part 2: Solid Phase Catalysis. **Institution of Chemical Engineers**, v.82, p. 359-364, 2004.

EPA - U.S. Environmental Protection Agency. **Toxicological review of phenol**, 2002. Disponível em: <http://www.epa.gov/IRIS/toxreviews/0088-tr.pdf>. Acesso em: 20 de março de 2011.

FAN, Q.; HOSKOTE, S.; HOU, Y. Reduction of colorants in nylon flock dyeing effluent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 31, p. 112:123, 2004.

FATTA-KASINOS, D.; VASQUEZ, M. I.; KÜMMERER, K. Transformation products of pharmaceuticals in surface Waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation process – Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency: **Review. Chemosphere**, v. 85, p. 693-709, 2011.

FRANCESCHINI, G.; MACCHIETTO, S. Model-based design of experiments for parameter precision: State of the art. **Chemical Engineering Science**, v. 68, p. 4846-4872, 2008.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMOURA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v 23, nº 4, p. 504-511, 2000.

GABARDO FILHO, H. **Estudo e projeto de reatores fotoquímicos para o tratamento de efluentes químicos**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GARCIA-SEGURA, S.; ALMEIDA, L. C.; BOCCHI, N.; BRILLAS, E. Solar photoelectro-Fenton degradation of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid optimized by response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 194, p. 109–118, 2011.

GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; MALATO, S.; BAUER, R. Photo-Fenton treatment of olive mill wastewater applying a combined Fenton/flocculation pretreatment. **Journal of Solar Energy Engineering**, v. 129, p. 53–59, 2007.

GHISELLI, G.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I.; MANSILLA, H.D. Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation. **Journal Photochememistry Photobiological**, v. 167, p. 59–67, 2004.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, A. J.; SAUPE, A. **Ozonation of water and waste water**,: Weinheim, Alemanha: Editora WILEY-VCH, 2000.

GOGATE, P.R. Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: A review of the 119G119culo status and the way forward. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.5, p. 1–15, 2008.

GOI, A.; TRAPIDO, M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for degradation of nitrophenols: a comparative study. **Chemosphere**, v. 46, p. 913-922, 2002.

GUEDES, A. M. F. M.; MADEIRA, L. M. P.; BOA VENTURA, R. A. R.; COSTA, C. A. V. Fenton oxidation of cork cooking wastewater – overall kinetic analysis. **Water Research**, v. 37, p. 3061-3069, 2003.

GUEDES, A. M. F.M. **Oxidação química com reagente de Fenton**: aplicações às águas de cozimento da cortiça. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2000.

GUIMARÃES, O. L. C.; AQUINO, H. O. Q.; OLIVEIRA, I. S.; SILVA, M. B.; IZÁRIO FILHO, H.J.; SIQUEIRA, A. F. Prediction via Neural Networks of the Residual Hydrogen Peroxide used in Photo-Fenton Process for Effluente Treatment. **Chemical Engineering Tecnology**, v. 30, n. 8, p. 1134-1139, 2007.

HAN, F.; KAMBALA, V.S.R.; SRINIVASAN, M.; RAJARATHAN,D.; NAIDU,R. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 359, p. 25–40, 2009.

HAVERKEKE, L. V.; HERMAN, M. A. Determination of Three Phenolic Compounds in Water by Laser Excited Resonance Raman Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v.51, n. 7, p. 932-936, 1979.

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C.P. The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v.155, p. 637–646, 2009.

HUANG, Y.; HUANG, Y. TSAI, H.; CHEN, H. Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, p. 699–704, 2010.

HU, Z.; GRASSO, D. Chemical Oxygen Demand. In: _____. **Water Analysis**. 2nd ed. New York: Elsevier Academic Press, 2005. p. 325-330.

HSU, Y.; YANG, H. CHEN, J. The enhancement of the biodegradability of phenolic solution using preozonation based on high ozone utilization. **Chemosphere**, v. 56, p. 149-158, 2004.

JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. **Caderno temático: fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos**. Campinas: IQ/UNICAMP, UENFIRJ, 2004.

JIANG, C.; PANG, S.; OUYANG, F.; MA, J.; JIANG, J. A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v.174, p.813–817, 2010.

JUCHEN, C. R. Tratamento de resíduos Líquidos. Medianeira, 2001, 75p. (apostila)

KAJITVICHYANUKUL, P.; LU, M. C.; JAMROENSAN, A. Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photo-Fenton process. **Journal Environmental Management**, v. 86, p. 545–553, 2008.

KANG, Y.W.; HWANG, K. Y. Effect of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process. **Water Research**, v. 34, n. 10, p. 2786-2790, 2000.

KARCIA, A.; ARSLAN-ALATON, I.; OLMEZ-HANCI, T.; BEKBÖLET, M. Transformation of 2,4-dichlorophenol by H₂O₂/UV-C, Fenton and photo-Fenton processes: Oxidation products and toxicity evolution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 230, p. 65– 73, 2012.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓŁEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, p. 639-669, 2003.

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

KHATAEE, A. R.; VATANPOUR, V.; GHADIM, A. R. A. Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO₂, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1225–1233, 2009.

KENNEDY, L.; VIJAYA, J.; KAYALVIZHI, K.; SEKARAN, G. Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process. **Chemical Engineering Journal**, v. 132, p. 279, 2007.

KONG, S., WATTS, R. J., CHOI, J. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 37, n. 8, p. 1473-1482, 1998.

KUNZ, A. **Remediação de efluente têxtil**: combinação entre processo químico (ozônio) e biológico (*P. Chrysosporium*). 2004. (Tese de Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; SRSAN, L. Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**, v. 181, p. 195-202, 2007.

KWON, B.G., LEE, D. S., KANG, N., YOON, J. Characteristics of *p*-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 33, n. 9, p. 2118-2118, 1999.

LANOUILLE, K. H. Treatment of phenolic wastes. **Chemical Engineering**, v. 84, p. 99-106, 1977.

LERMONTOV, A.; YOKOYAMA, L.; LERMONTOV, M.; MACHADO, M.A.S. Aplicação da lógica nebulosa na parametrização de um novo índice de qualidade das águas. **Directory of open Access Journals**, v. 10, n.2, 2008.

LI, D.; TONG, T.Y.; HUANG, J.; DING, L.; ZHONG, Y.; ZENG, D.; YAN, P. First observation of tetranitro iron (II) phthalocyanine catalyzed oxidation of phenolic pollutant assisted with 4-aminoantipyrine using dioxygen as oxidant. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 345, p. 108-116, 2011.

LIMA, L. S.; IZÁRIO FILHO, H. J.; CHAVES, F. J. M. Determinação da demanda bioquímica de oxigênio para teores $\leq 5 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$. **Revista Analítica**, v. 25, p. 52-57, 2006.

LIN, S. H.; JUANG, R., S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 1336-1349, 2009.

LUNAR, L., SICILIA, D., RUBIO, S., PÉREZ-BENDITO, D. Degradation of photographic developers by Fenton's reagent: condition optimization and kinetics for metol oxidation. **Water Research**, v. 34, n. 6, p. 1791-1802, 2000.

MACIEL, R.; SANT'ANNA JR., G.L.; DEZOTTI, M. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagents and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**, v. 57, p. 711-719, 2004.

MAEZONO, T.; TOKUMURA, M.; SEKINE, M.; KAWASE, Y. Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. **Chemosphere**, v. 82, p. 1422-1430, 2011.

MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y. G. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, p. 990–1003, 2010.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MALATO, S.; BLANCO J.; FERNANDEZ-ALBA A. R.; AGUERA A. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin. **Chemosphere**, 2000.

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

MARTINS, R. C.; QUINTA-FERREIRA, R.M. Catalytic ozonation of phenolic acids over a Mn–Ce–O catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 268-277, 2009.

MARTINS, R. C.; ROSSI, A. F.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, p. 716–721, 2010.

MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; MARTIN, S.; CARNICER, A. Roles of different intermediate active species in the mineralization reactions of phenolic pollutants under a UV-A/C photo-Fenton process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, p. 242–249, 2011.

MONTGOMERY, D.C. **Design and Analysis of Experiments**. 5th ed. New York: John Wiley and Sons, 2001. 684 p.

MORAES, J.E.F.; QUINA, F.H.; NASCIMENTO, C.A.O.; SILVA, D.N.; CHIAVONE-FILHO, O. Treatment of saline wastewater contaminated with hydrocarbons by the photo-Fenton process. **Environmental Science and Technology**, v. 38, p. 1183–1187, 2004.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrado com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 229 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MCMURRY, J. **Química Orgânica**. São Paulo: Thomson Learning: Editora Pioneira, 2005.

NAVARRO, R.R.; ICHIKAWA, H.; TATSUMI, K. Ferrite formation from photo-Fenton treated wastewater. **Chemosphere**, v. 80, p. 404–409, 2010.

NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; KETTRUP, A. Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like

processes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 161, p. 87–93, 2003.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal Hazardous of Materials**, v. 98 , p.33–50, 2003.

NUHOGLU, A.; YALCIN, B. Modelling of phenol removal in a batch reactor. **Process Biochemistry**, v.40, p. 1233–1239, 2005.

OELLER, H.-J.; DEMEL, I.; WEINBERGER, G. Reduction in residual COD in biologically treated paper mill effluent by means of combined ozone and ozone/UV reactor stages. **Water Science Technology**, v. 35, n. 2-3, p. 269-276, 1997.

OLLER, I.; MALATO, S.; SANCHEZ-PEREZ, J.A. Combination of a advanced oxidation process and biological treatments for waste water decontamination: A review. **Science of the total environment**, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011.

OLIVEIRA, M. C.; PUPO NOGUEIRA, R. F.; GOMES NETO, J. A.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectralfotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação de Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 24, p. 188-190, 2001.

OLIVER, J. H.; HYUNOOK, K.; PEN-CHI, C. Decolorization of wastewater, Crit. Rev. **Environmental Science Technology**, v. 30 , n.4, p. 499–505, 2000.

ONGLEY, E. Modernization of water quality programs in developing countries: issues of relevancy and costefficiency. **Water Quality International Sep/Oct**, p. 37-42, 1998.

PARSONS, S. **Advanced oxidation processes for water treatment**. 2nd ed. United Kingdon, 2005.

PERES, J. A., HEREDIA, J. B., DOMÍNGUEZ, J. R. Integrated Fenton's reagent – coagulation/flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. B107, p. 115-121, 2004

PHADKE, M. S. **Quality engineering using robust design**. Editora Prentice Hall. 1989.

PEIXOTO, A. L. C.; BRITO, R. A.; SALAZAR, R. F. S.; GUIMARÃES, O. L. C.; IZÁRIO FILHO, H. J. Predição da demanda química de oxigênio no chorume maduro contendo reagentes de fenton, por meio de modelo matemático empírico gerado com planejamento factorial completo. **Química Nova**, v. 31, n.7, p. 1641-1647, 2008.

PERA-TITUS, M. P.; MOLINA, V. M.; BANÕS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 219–256, 2004.

PIVELI, R. P.; MORITA, D.M. **Caracterização de águas Residuárias / Sólidos**. São Paulo: Escola Politécnica/USP, 1998, 11p. (apostila).

POULOPOULOS, S. G.; NIKOLAKI, M.; KARAMPETSOS, D.; PHILIPPOPOULOS, C. J. Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 582–587, 2008.

PUPO NOGUEIRA, R.F.; TROVÓ, A.G; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações dos Processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n.2, p. 400-408, 2007.

RIVAS, J.; GIMENO, O.; BORRALHO, T.; CARBAJO, M. UV-C photolysis of endocrine disruptors. The influence of inorganic peroxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 393-397, 2010.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.

ROSA, J. L.; ROBIN, A.; SILVA, M.B.; BALDAN, C. A.; PERES, M. P. Electrodeposition of copper on titanium wires: Taguchi Experimental Design Approach. **Journal of Materials Processing Technology**, p. II81-II88, 2009.

ROSATTO, S.S.; FREIRE, R.S.; DURÁN, N.; KUBOTA, L.T. Biossensores amperométricos para determinação de compostos fenólicos em amostras de interesse ambiental. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 77-86, 2001.

ROUSSEAU, D. P. L.; VANROLLEGHEM, P. A.; PAWN, N. Constructed wetlands in Flanders: a performance analysis. **Ecological Engineering**, v. 23, n. 3, p. 151-163, 2004.

SALAZAR, R. F. S. **Aplicação de processos oxidativos avançados como pré-tratamento de efluentes de laticínios para posterior tratamento biológico**. 210 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena 2009.

SAVIRANTA, N. M. M.; JULKUNEN-TIITTO, R.; OKSANEN, E.; KARJALAINEN, R. O. Leaf phenolic compounds in red clover (*Trifolium pretense* L.) induces by exposure to moderately elevated ozone. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 440-116, 2010.

SCHNEIDER, A.; MÜHLEN, C.V. Caracterização cromatográfica de compostos orgânicos presentes nos resíduos sólidos provenientes de indústria de reciclagem de papel e sua aplicação na produção de briquetes de carvão vegetal. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1556-1561, 2011.

SEGURA, Y.; MOLINA, R.; MARTÍNEZ, F.; MELERO, J. A. Integrated heterogeneous sono-photo Fenton processes for the degradation of phenolic aqueous solutions. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, p. 417–424, 2009.

SILVA, T.C.F. **Processos oxidativos avançados para o tratamento de efluentes de indústria de celulose Kraft branqueada**. 104 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

SIRTORI, C.; ZAPATA, A.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; AGU, A.; MALATO, S. Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. **Water Research**, v. 43, p. 661-668, 2009.

SHARMA, P., VERMA, A.; SIDHU, R. K.; PANDEY, O. P. Process parameter selection for strontium ferrite sintered magnets using Taguchi L₉ orthogonal design. **Journal of Materials Processing Technology**, p.147-151, 2005.

SPERLING, M.V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA), Universidade Federal de Minas Gerais. Editora eletrônica Cegrac, 2005. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?hl=ptBR&lr=&id=1pxhLVxVFHoC&oi=fnd&pg=PA1&dq=o+que+s%C3%A3o+s%C3%B3lidos+em+suspens%C3%A3o&ots=CgzzB82D-r&sig=dPHAennZFImOeuSdsyu2Lq8YqQ#v=onepage&q=o%20que%20s%C3%A3o%20s%C3%B3lidos%20em%20suspens%C3%A3o&f=false>. Acesso em: 02 de fevereiro. 2012.

SOTTORIVA, P. R. S. **Remediação de Efluentes Têxteis por Processos Oxidativos Avançados Integrados a Lodos Ativados**. 192 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2006.

SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOKINO, C.; KAUL, S.N. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. **Water Research**, v. 35, n° 9, p. 2129-2136, 2001.

TAGUCHI, G.; KONISHI, S. **Taguchi Methods: Orthogonal Arrays and Linear Graphs**. American Supplier Institute, 1987.

TANG, W., TASSOS, S. Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 31, n. 5, p. 1117-1125, 1997.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos**. Campinas: Instituto de Química (IQT) e Laboratório de Química Ambiental (LQA), Universidade de Campinas, 2004 (Caderno Temático, v. 3).

THIRUVENKATACHARI, R.; KWON, T.O.; JUN, J.C.; BALAJI, S.; MATHESWARAN, M.; MOON, I.S. Application of several advanced oxidation process for the destruction of terephthalic acid (TPA). **Journal of Hazardous Materials**, v.142, p.308-314, 2007.

VILLELA, S. M. **Imobilização de lacases e seu uso na biotransformação de efluentes de indústrias papeleiras**. 131 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2006.

VOGEL, ARTHUR ISRAEL. **Química Analítica Quantitativa**. 5. ed. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981.

WANG, T. Y.; HUANG, C.Y. Improving forecasting performance by employing the Taguchi method. **European Journal of Operational Research**, p. 1052-1065, 2007.

WU, J.; RUDY, K.; SAPRK,J.Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase. **Advances in Environmental Research**, v. 4, p. 339-346, 2000.

WU, J.; WANG, T. Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 1093-1099, 2001.

YANG, H.J.; HWANG, P.J.; LEE, S.H. A study on shrinkage compensation of the SLS process by using the Taguchi method. **International Journal of Machine Tools & Manufacture**, v.42, p. 1203–1212, 2002.

ZHU, X.; XU, X. The mechanism of Fe(III)-catalyzed ozonation of phenol. **Journal of Zhejiang University Science**, v. 5, n. 12, p. 1543-1547, 2004.

ANEXO A - ARTIGO 18 CETESB**Decreto No. 8.468, de 8/9/1976, Governo do Estado de São Paulo**

Artigo 18 — Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nas coleções de água, desde que obedçam às seguintes condições:

- I — pH entre 5,0 (cinco inteiros) e 9,0 (nove inteiros);
- II — temperatura inferior a 40 °C (quarenta graus Celsius);
- III — materiais sedimentáveis até 1,0 mL L⁻¹ (um mililitro por litro) em teste de uma hora em “cone imhoff”;
- IV — substâncias solúveis em hexano até 100 mL L⁻¹ (cem miligramas por litro);
- V — DBO 5 dias, 20 °C no máximo de 60 mL L⁻¹ (sessenta miligramas por litro). Este limite somente poderá ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento de águas residuárias que reduza a carga poluidora em termos de DBO 5 dias, 20 °C do despejo em no mínimo 80 % (oitenta por cento);
- VI — concentrações máximas dos seguintes parâmetros:
 - a) Arsênio — 0,2 mL L⁻¹ (dois décimos de miligrama por litro);
 - b) Bário — 5,0 mL L⁻¹ (cinco miligramas por litro);
 - c) Boro — 5,0 mL L⁻¹ (cinco miligramas por litro);
 - d) Cádmio — 0,2 mL L⁻¹ (dois décimos de miligrama por litro);
 - e) Chumbo — 0,5 mL L⁻¹ (cinco décimos de miligrama por litro);
 - f) Cianeto — 0,2 mL L⁻¹ (dois décimos de miligrama por litro);
 - g) Cobre — 1,0 mL L⁻¹ (um miligrama por litro);
 - h) Cromo hexavalente — 0,1 mL L⁻¹ (um décimo de miligrama por litro);
 - i) Cromo total — 5,0 mL L⁻¹ (cinco miligramas por litro);
 - j) Estanho — 4,0 mL L⁻¹ (quatro miligramas por litro);
 - k) Fenol — 0,5 mL L⁻¹ (cinco décimos de miligrama por litro);
 - l) Ferro Solúvel (Fe²⁺) — 15,0 mL L⁻¹ (quinze miligramas por litro)
 - m) Fluoretos — 10,0 mL L⁻¹ (dez miligramas por litro)
 - n) Manganês solúvel (Mn²⁺) — 1,0 mL L⁻¹ (um miligrama por litro);
 - o) Mercúrio — 0,01 mL L⁻¹ (um centésimo de miligrama por litro);

p) Níquel — 2,0 mL L⁻¹ (dois miligramas por litro);

q) Prata — 0,02 mL L⁻¹ (dois centésimos de miligrama por litro);

r) Selênio — 0,02 mL L⁻¹ (dois centésimos de miligrama por litro);

s) Zinco — 5,0 mL L⁻¹ (cinco miligramas por litro);

VII — outras substâncias, potencialmente prejudiciais, em concentrações máximas a serem fixadas, para cada caso, a critério da CETESB;

VIII — regime de lançamento contínuo de 24 (vinte e quatro) horas por dia, com variação máxima de vazão de 50 % (128G128culo128a por cento) da vazão horária média.

§ 1º - Além de obedecerem aos limites deste artigo, os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características em desacordo com o enquadramento do mesmo, na Classificação das Águas.

§ 2º - Na hipótese de fonte de poluição geradora de diferentes despejos ou emissões individualizados, os limites constantes desta regulamentação aplicar-se-ão a cada um destes, ou ao conjunto após a mistura a critério da CETESB.

§ 3º - Em caso de efluente com mais de uma substância potencialmente prejudicial, a CETESB poderá reduzir os respectivos limites individuais, na proporção do número de substâncias presentes.

ANEXO B - RESOLUÇÃO CONAMA n° 430 de 13 de maio de 2011

Art. 18. O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

§ 1º Os critérios de ecotoxicidade previstos no capítulo deste artigo devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos aceitos pelo órgão ambiental, realizados no efluente, utilizando organismos aquáticos de pelo menos dois níveis tróficos diferentes.

Art. 34. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

§ 1º O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

§ 2º Os critérios de toxicidade previstos no § 1º devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos, e realizados no efluente.

§ 3º Nos corpos de água em que as condições e padrões de qualidade previstos nesta Resolução não incluam restrições de toxicidade a organismos aquáticos, não se aplicam os parágrafos anteriores.

§ 4º Condições de lançamento de efluentes:

I — pH entre 5 a 9;

II — temperatura: inferior a 40 °C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3 °C na zona de mistura;

III — materiais sedimentáveis: até 1 mL L⁻¹ em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

IV — regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;

V — óleos e graxas:

1. óleos minerais: até 20 mg L⁻¹;

2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg L⁻¹; e

VI — ausência de materiais flutuantes.

§ 5º Padrões de lançamento de efluentes, estão apresentados conforme as Tabelas B 1 e B2.

Tabela B 1 – Concentrações máximas para Lançamento de Efluentes em rio:
Parâmetros Orgânicos.

Parâmetros Orgânicos	Valor Máximo
Clorofórmio	1,0 mg L ⁻¹
Dicloroetano	1,0 mg L ⁻¹
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg L ⁻¹
Tetracloroeto de Carbono	1,0 mg L ⁻¹
Tricloroetano	1,0 mg L ⁻¹

Tabela B 2 — Concentrações máximas para Lançamento de Efluentes em rio: Parâmetros Inorgânicos.

Parâmetros Inorgânicos	Valor Máximo
Arsênio total	0,5 mg L ⁻¹ As
Bário total	5,0 mg L ⁻¹ Ba
Boro total	5,0 mg L ⁻¹ B
Cádmio total	0,2 mg L ⁻¹ Cd
Chumbo total	0,5 mg L ⁻¹ Pb
Cianeto total	0,2 mg L ⁻¹ CN ⁻
Cobre dissolvido	1,0 mg L ⁻¹ Cu
Cromo total	0,5 mg L ⁻¹ Cr
Fluoreto total	10,0 mg L ⁻¹ F ⁻
Manganês dissolvido	1,0 mg L ⁻¹ Mn
Mercúrio total	0,01 mg L ⁻¹ Hg
Níquel total	2,0 mg L ⁻¹ Ni
Nitrogênio amoniacal	20,0 mg L ⁻¹ N
Prata total	0,1 mg L ⁻¹ Ag
Selênio total	0,30 mg L ⁻¹ Se
Sulfeto	1,0 mg L ⁻¹ S
Zinco total	5,0 mg L ⁻¹ Zn

ANEXO C - Procedimentos analíticos para a determinação da concentração de DQO

(Standart Methods)

Preparação dos Reagentes (DQO)

- Solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4$: este reagente foi preparado com ácido sulfúrico concentrado (0,67 % m/v). Portanto, para cada litro de H_2SO_4 (95 – 97 % m/m) dissolviam-se 6,7 g de Ag_2SO_4 . Após preparo da solução, a mesma repousou por 24 horas para garantir dissolução completa do sal e estocou-se em frasco âmbar.

- Soluções padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a $0,1 \text{ eq L}^{-1}$ e $1,0 \text{ eq L}^{-1}$: primeiramente, secou-se o sal a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas e condicionou-o em dessecador. Com base na pureza do sal como sendo 99,9 % m/m, pesaram-se 49,0790 g e 4,9079 g para a preparação das soluções padrão de dicromato de potássio a $1,0 \text{ eq L}^{-1}$ e $0,1 \text{ eq L}^{-1}$, respectivamente. Após a dissolução com água deionizada, cada massa pesada foi transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1000,0 mL, completando o seu volume com água deionizada.

Preparação dos reagentes para DQO no tubo digestor

A preparação dos reagentes para DQO no tubo digestor é apresentada na Tabela C 1, e representa o esquema seqüencial de adição dos reagentes e as respectivas quantidades.

Em frascos de digestão foram adicionados 40 mg de sulfato de mercúrio PA, 2,5 mL da solução de ácido sulfúrico com sulfato de prata, 0,5 mL da solução de dicromato de potássio, 0,3 mL de água deionizada e 2,0 mL da amostra/padrões. A mistura foi aquecida a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, em bloco digestor. Após condicionamento à temperatura ambiente, realizou-se as medidas da absorvância de cada tubo a 620 nm, utilizando uma cubeta de vidro de 1 cm.

Tabela C 1 — Relação e respectivas quantidades de reagentes para o preparo dos frascos para a determinação de DQO.

Reagentes	DQO (Alto Teor)
HgSO ₄	40 mg
H ₂ SO ₄ /Ag ₂ SO ₄ (0,67% m/v)	2,5 mL
K ₂ Cr ₂ O ₇ 1,0 eq.L ⁻¹	0,5 mL
H ₂ O (deionizada)	0,3 mL
Amostra/Padrão	2,0 mL

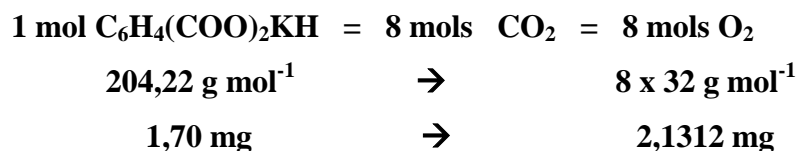
A concentração de O₂ da amostra foi obtida pela interpolação dos dados obtidos na curva de calibração realizada com soluções padrão de biftalato de potássio. Foram preparados padrões com valores de DQO de 20 a 1065 mg L⁻¹. Em caso de amostras com DQO superior a 1065 mg L⁻¹, as amostras foram diluídas com água deionizada.

Para determinar a linearidade da curva analítica, utilizou-se uma solução padrão de biftalato de potássio a 850 mg L⁻¹, que deve apresentar uma concentração de DQO de 1065 mg O₂ L⁻¹. A sequência dos cálculos estequiométricos abaixo demonstra a equivalência química entre a concentração de DQO com a de biftalato de potássio.

Para o Padrão Biftalato de Potássio a 850 mg L⁻¹ tem a seguinte proporção:

$$\begin{array}{lcl}
 850 \text{ mg} & \rightarrow & 1000 \text{ mL} \\
 X = 1,70 \text{ mg} & \leftarrow & 2 \text{ mL (volume correspondente ao adicionado no tubo)}
 \end{array}$$

Pela estequiometria tem-se a seguinte decomposição do biftalato de potássio:



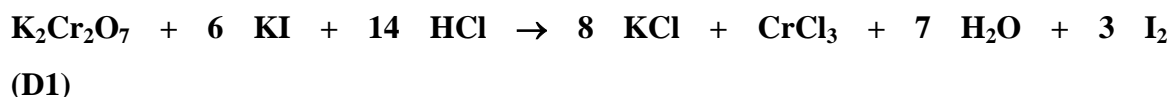
Então, a concentração de O₂ expresso em 132G/L será:

$$C_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2} \times 1000}{V_{\text{Amostra}}} = \frac{0,0021312 \times 1000}{0,002} = 1065 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

ANEXO D - Metodologia de DBO (LIMA et al., 2006)

Aferição da solução padrão de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,025 \text{ mol L}^{-1}$

A padronização das soluções de tiosulfato podem ser feitas com iodato de potássio, dicromato de potássio, cobre e iodo como padrões primários, ou com permanganato de potássio ou sulfato de cério (IV) como padrões secundários. Dentre estas, o dicromato de potássio é reduzido facilmente por uma solução ácida de iodeto de potássio, liberando iodo quantitativamente. Desta forma, a aferição do padrão secundário $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ foi feita por iodimetria clássica, utilizando-se como padrão primário $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,00417 \text{ mol L}^{-1}$, segundo as reações por oxidação-redução, mostradas nas Equações D 1 e D 2 (VOGEL, 1981).



Procedimento de Aferição pelo processo indireto.

Em um erlenmeyer de vidro com boca esmerilhada e com tampa com capacidade para 500 mL, adicionou-se 25,0 mL da solução de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) – $0,00417 \text{ mol L}^{-1}$, medidos com o auxílio de uma pipeta volumétrica de vidro de mesma capacidade, devidamente rinçada com a solução a ser medida. Em seguida, adicionou 50 mL de solução de iodeto de potássio 6 % (m/v) e igual volume de solução de bicarbonato de sódio 4 % (m/v), ambos com o auxílio de uma proveta graduada de vidro de 50 mL. Homogenizou a solução e adicionou 5 mL de ácido clorídrico concentrado, com uma pipeta graduada de vidro. Tampou o erlenmeyer, sendo o mesmo colocado na ausência de luz (dentro de um armário) por 10 minutos, de modo que a reação possa se processar adequadamente no escuro. Neste intervalo, pegou-se uma bureta de vidro com capacidade para 50,00 mL e rinçou com a solução do padrão secundário de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de $0,025 \text{ mol L}^{-1}$

e completou e aferiu o menisco. Após o tempo necessário para processar a reação, completou o volume da solução resultante com água destilada até 300 mL, homogenizando-se adequadamente.

Em seguida, procedeu a titulação, sob vigorosa agitação, até que a coloração da solução passou de castanho-escuro para levemente amarelo. Neste momento, interrompeu a titulação e adicionou 2 mL de solução indicadora de goma de amido. Após a adição do indicador, a solução adquiriu uma tonalidade azul-escuro, devido à formação do complexo solúvel $[I_2 / \text{amilose}]$. Continuou a titulação, até que a coloração da solução passou de azul-escuro para levemente esverdeado, registrando, desta forma, o ponto final da titulação. Repetiu este mesmo experimento por mais duas vezes para melhor precisão do resultado.

Pela equivalência química, determinou-se o fator de correção da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, como mostra as Equações D3 e D 4.

$$(\text{Ne})_{\text{dicromato}} = (\text{Ne})_{\text{tiosulfato}} \quad (\text{D } 3)$$

$$(\text{N} \times \text{V} \times \text{f}) = (\text{N} \times \text{V} \times \text{f}) \quad (\text{D}$$

4)

Preparação e condicionamento da água de diluição

Dez (10) litros de água deionizada em um barrilhete plástico foram aerados de forma intensa, mecanicamente, através de bomba de ar comprimido, provido de filtro de ar, por um período de 3 horas. Em seguida, deixou-se repousar por 1 hora a 20 °C (dentro da Incubadora).

Preparação da solução contendo os nutrientes

Após o repouso, adicionou-se à água destilada aerada, 1,0 mL das soluções de cloreto férrico ($0,25 \text{ mg L}^{-1}$), cloreto de cálcio ($36,42 \text{ mg L}^{-1}$), sulfato de magnésio ($22,5 \text{ mg L}^{-1}$) e tampão fosfato pH 7,2 ($\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{K}_2\text{HPO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NH}_4\text{Cl}$) para cada litro de água. Para a homogeneização da solução, agitou-se levemente, evitando-se a formação de bolhas de ar. Esta solução foi utilizada, também, para preparar a amostra em branco da determinação de DBO_5 .

Preparação da solução SEED (micro-organismo)

Para a preparação do *seed* (solução que contém os microorganismos aeróbicos), separou-se 1 L da água aerada (sem os nutrientes) e adicionou-se o conteúdo de uma cápsula do *Seed*. Agitou-se a solução durante 1 hora.

Procedimento para incubar o “branco”

Com o auxílio de um sifão de vidro, transferiu-se cautelosamente a solução contendo os nutrientes para três frascos de DBO de 300 mL, minimizando a formação de bolhas de ar. Certificando-se que os frascos não continham bolhas de ar, colocaram-se dois destes frascos na incubadora de DBO, onde permaneceram por cinco dias a 20 °C (foram denominadas de soluções branco b2 e b3); reservou-se o terceiro frasco (b1) para a quantificação imediata da concentração de OD. Durante a permanência dos frascos de DBO na incubadora, os mesmos foram mantidos submersos em água, impedindo-se a absorção de bolhas de ar.

Procedimento para incubar o “seed”

Utilizando-se um sifão de vidro, transferiu-se a solução dos nutrientes até a metade de um frasco de DBO. Adicionou-se 2,0 mL de solução *seed*, lentamente, para não formar bolhas de ar. Em seguida, completou-se ao volume com a mesma solução nutriente. Repetiu-se este procedimento por mais duas vezes, em outros dois frascos de DBO. Como antes, foram colocados dois destes frascos na incubadora, denominando-os de soluções *seed* (s2 e s3), e reservou-se o terceiro (s1), para a quantificação imediata da concentração de OD.

Preparo das amostras

Em frascos específicos de DBO foram adicionados alíquotas da amostra *in natura*, cujos volumes foram de 2,0 mL, 5,0 mL e 10,0 mL. Para cada três frascos preparados para um mesmo volume amostral, dois foram incubados por 5 dias a 20 °C e com o último determinava-se a quantidade de oxigênio dissolvido. Para o preparo de cada frasco adotou-se os procedimentos a seguir: 1) adicionou-se o volume de amostra diluída desejado, 2) pipetou-se 2,0 mL do 135G135culo (SEED) e, por fim, 3) adicionou-se a

solução nutriente até atingir o menisco do frasco, com o cuidado de não ocorrer a formação e/ou a permanência de bolhas.

Quantificação de O₂ após 5 dias (Método Tickler Modificado) (LIMA et al., 2006)

Tanto no frasco sem incubar quanto os incubados de cada alíquota, retirava-se o selo d'água e adicionava 2,0 mL de soluções de MnSO₄.H₂O a 36,40 g L⁻¹ e 2,0 mL de azida sódica (NaOH / NaI / NaN₃, 50:14:1 proporção em massa), nesta ordem. Tampavam-se os frascos e retirava-se o excesso na adição de cada reagente, promovendo-se a agitação manual do frasco, sempre com cuidado de não permitir a formação de bolhas no interior dos frascos. Após a adição dos dois reagentes, observou-se a formação de sedimento de cor marron. Deixava-se o precipitado formado sedimentar e agitava-se por mais duas vezes. Por fim, adicionava-se 2,0 mL de H₂SO₄ concentrado e tampava-se o frasco, descartando com cuidado o excesso. Agitou-se manualmente, até a solução apresentar coloração alaranjada de forma homogênea (solubilização total do precipitado).

Após aferição do padrão de tiosulfato de sódio 0,025 eq L⁻¹ e o condicionamento químico dos frascos de DBO, fez-se a titulação com alíquotas de 200 mL das amostras contidas nos frascos, até que a solução atingisse coloração amarelada. Em seguida, adicionava-se 2 mL de goma de amido a 1 % m/v, onde a solução adquiria a coloração azul escuro. Por fim, continuou-se a titulação até que a solução ficasse incolor. Para o cálculo dos valores de DBO (136G.L⁻¹) utilizou-se a expressão abaixo (Equação D 5).

$$DBO = \frac{[(V_0 - V_f) - B_c] \times V_{frasco} \times dil}{V_{aliqu}}$$

Onde: *DBO*: demanda bioquímica de oxigênio (mg L⁻¹ O₂);

V₀: volume titulado correspondente ao frasco de DBO que não foi incubado (mL);

V_f: volume médio titulado correspondente aos frascos de DBO que foram incubados por 5 dias (mL);

B_c: volume de Seed a ser descontado, que representa a média de s2 e s3 subtraído de s1 (mL);

V_{frasco} : volume correspondente ao frasco de DBO (mL);

dil : fator de diluição (não houve diluição, neste caso);

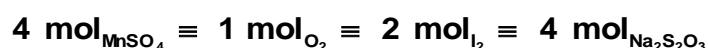
V_{aliq} : volume de amostra utilizada para os testes (mL);

O teste com o branco é, de uma certa forma, investigativo, ou seja, verificar se a água de diluição contendo os nutrientes não era uma fonte de contaminação, que, neste caso, deve apresentar um resultado de até 0,2 mL de O_2 consumido (diferença da média de b2 e b3 entre b1). Este procedimento foi realizado duas vezes, num total de 6 repetições para cada diluição. A seqüência dos cálculos estequiométricos abaixo demonstra a equivalência química entre as concentrações de $Na_2S_2O_3$ $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ com a de O_2 :

$$1 \text{ ml de } Na_2S_2O_3 \text{ } 0,025 \text{ mol L}^{-1} = 1 \text{ mg } O_2 \text{ L}^{-1}$$

O volume da solução de $Na_2S_2O_3$ consumido é igual à concentração de OD em cada frasco, conforme é demonstrado na seqüência.

Pela relação estequiométrica tem-se:



Portanto, a relação de número de mols entre o $Na_2S_2O_3$ e o O_2 será:

$$n_{Na_2S_2O_3} \equiv 4 n_{O_2}$$

Substituindo-se os valores específicos para cada variável, conforme a metodologia adotada, tem-se:

$$0,025 \text{ mol L}^{-1} \times 0,001 \text{ L} = \frac{4 \times m(g)}{32 \text{ gmol}^{-1}}$$

$$m = 0,20 \text{ mg O}_2$$

Então, a concentração de O₂ é determinada como:

$$C = \frac{0,2 \text{ mg O}_2}{0,20 \text{ L}} = 1 \text{ mg O}_2 / \text{L de solução}$$

Assim, cada 1,0 mL de solução de Na₂S₂O₃ 0,025 mol L⁻¹ consumido na titulação das alíquotas das soluções corresponde a 1 mg L⁻¹ O₂.

ANEXO E - Procedimentos e reagentes empregados para determinação de Fe^{2+} pelo método fenantrolina (Standart Methods)

Preparo dos Reagentes

- Solução padrão de Acetato de Amônio: para a preparação do tampão de Acetato de Amônio foram adicionados 62,5 g de acetato em 37,5 mL de água deionizada e, posteriormente, colocados 175 mL de ácido acético concentrado.
- Solução de Fenantrolina: foram dissolvidos 250 mg de fenantrolina monohidratada em 250 mL de água deionizada aquecida a 80 °C, guardado em frasco âmbar e conservado em geladeira.
- Solução de Íon Ferroso (Padrão Secundário) a 200 mg L⁻¹: dissolveram-se 0,9950 g do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ com 20 mL de H_2SO_4 concentrado em 50 mL de água deionizada. Em seguida, transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 1000,0 mL, completando o volume com água deionizada. Por ser um padrão secundário, a solução de ferro deve ser padronizada.

Aferição do padrão do íon ferroso

Para a aferição da solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ adicionou-se a um erlenmeyer de 250 mL uma alíquota de 100,0 mL da solução de ferro, juntamente com 10 mL de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (1:1 v/v) e 3 gotas de indicador difenilamina. Esta solução é titulada com solução padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,1 eq L⁻¹), através de uma bureta de 25,00 mL, até obter uma coloração do meio reacional violeta, devido a oxidação do indicador a difenilcarbazida.

Preparo dos padrões para a curva analítica e das amostra

Em nove balões volumétricos de 25,0 mL adicionaram-se 2,5 mL da solução padrão de acetato de amônio. Em seguida, adicionaram-se 1 mL da solução de fenantrolina..

Após a adição de todos os reagentes, completou-se o volume dos balões com água deionizada. A reação ocorreu na ausência total de luz por 15 a 20 minutos. Em seguida, as medidas espectrofotométricas foram realizadas em 510 nm. Para o preparo das amostras do efluente, seguiu-se a seqüência analítica adota para o preparo das curvas de calibração, porém, adicionou-se 5,0 mL da amostra ao invés de padrão.

ANEXO F - Procedimentos e reagentes empregados para determinação de nitrogênio orgânico e nitrogênio amoniacal (Standart Methods)

A destilação da amônia é a operação fundamental, empregando-se hidróxido de sódio para a elevação do pH. Esta alteração força a conversão da amônia à forma gasosa. Assim, o balão contendo a amostra é colocado em manta de aquecimento para provocar o seu desprendimento. Após condensação, a amônia destilada, é recolhida em solução de ácido bórico e a concentração de nitrogênio amoniacal é determinada na amostra. Para o nitrogênio orgânico, após a remoção da amônia por destilação, este é convertido em sulfato de amônio por digestão com ácido sulfúrico, sulfato de potássio e catalisador sulfato mercúrio. O produto digerido é em seguida, tratado com solução de tiosulfato de sódio em meio alcalino, e a amônia resultante é destilada. Ambas as formas originais presentes na amostra serão convertidas em complexo estável com reagente de Nessler de coloração alaranjada ($\lambda = 420 \text{ nm}$).

Reagentes e Soluções

- Tampão de Borato: adicionaram-se 88 mL de solução de NaOH 0,1 eq L⁻¹ a 500 mL de solução de borato de sódio 0,025 mol L⁻¹ (5,0 g Na₂B₄O₇, ou 9,5 g Na₂B₄O₇.10H₂O, diluídos a 1000,0 mL em B.V com água deionizada).
- Solução de Hidróxido de Sódio 6 eq L⁻¹: dissolveram-se 240 g NaOH, em água deionizada e completou para 1 L.
- Ácido Sulfúrico, H₂SO₄ (98 % m/m) e Sulfato de Potássio, K₂SO₄, ambos PA.
- Solução de Sulfato Mercúrico: dissolveram-se 2 g de óxido mercúrico vermelho, HgO, em 25 mL de solução H₂SO₄ 6 eq L⁻¹.
- Reagente Hidróxido-tiosulfato de sódio: dissolveram-se 500 g NaOH e 25 g de Na₂S₂O₃.5H₂O em água deionizada e diluiu-se em 1,0 L. Em seguida, a solução foi acondicionada em frasco de polietileno escuro.
- Solução de Ácido Bórico: dissolveu-se 20 g H₃BO₃, em água deionizada e diluiu-se em 1,0 L.
- Reagente de Nessler:
 1. Dissolveram-se 61,75 g de iodeto de potássio (KI), em 200 mL de água deionizada;
 2. Dissolveram-se 180 g de hidróxido de potássio (KOH), em 250 mL de água deionizada;

3. Preparou-se uma solução saturada de cloreto de mercúrio (HgCl_2), à quente (aproximadamente 30 g/ 400 mL de água deionizada);

4. Pesaram-se 0,75 g de iodeto de potássio (KI), em separado;

5. Adicionaram-se as soluções dos procedimentos (3) em (1), vagarosamente e com agitação, até precipitação do HgI_2 vermelho intenso. Dissolveu-se o precipitado com (4). Em seguida, adicionou (2) quando frio, e completou a 1000 mL com água deionizada.

6. Armazenou-se em frasco âmbar e conservou em geladeira.

– Solução-estoque de Amônia: dissolveram-se 3,8343 g NH_4Cl anidro (99,60 % m/m), seco em estufa a 100 °C por 2 h, em água deionizada, e diluiu-se a 1000,0 mL em B.V. (1,00 mL = 1,00 mg N- NH_3).

– Solução-padrão de Amônia: diluíram 10,0 mL da solução preparada acima a 1000,0 mL em B.V, com água deionizada (1,00 mL = 10 μg N- NH_3).

Para a boa eficiência das análises de nitrogênio alguns cuidados foram tomados:

- Traços de nitrogênio que estejam contidos nas vidrarias utilizadas para as análises costumam ser a principal fonte de interferência nesta análise, superestimando o sinal analítico. Deste modo, efetuou-se uma pré-destilação em meio alcalino, como forma de pré-tratar a vidraria e minimizar as interferências.

- As amostras não analisadas imediatamente foram preservadas por até 7 dias pela adição de H_2SO_4 até pH < 2 e refrigeração a 4 °C.

Metodologias para o preparo de amostras

Para este procedimento dividiu-se em três etapas. A primeira etapa referiu-se à obtenção do nitrogênio amoniacal (destilação em meio tamponado). A segunda etapa consistiu na transformação do nitrogênio orgânico em amoniacal (oxidação em meio sulfúrico e catalisado com íon cobre, que é observado experimentalmente pela formação de fumos brancos durante o aquecimento) e, por fim, a terceira etapa consistiu na destilação do nitrogênio orgânico sob a forma amoniacal.

1ª Etapa: determinação do nitrogênio amoniacal

Num balão de fundo chato (500 mL) com boca esmerilhada adicionaram-se 10,0 mL da amostra de efluente, e ajustou-se o pH do meio para 9 com solução de NaOH a 5 eq L^{-1} .

Em seguida, adicionaram-se 20 mL da solução tampão de borato para começar a etapa de destilação e obtenção do nitrogênio amoniacal. Aqueceu o sistema, recolhendo-se o destilado em balão volumétrico (100,0 mL), contendo 15 mL de solução de ácido bórico, mantendo-se a saída do destilador, adaptado por uma mangueira, submerso no ácido. Após recolher 90 mL do destilado, aproximadamente, cessava-se a destilação e completava o volume do balão volumétrico com água deionizada. Em seguida, adicionaram-se 2,0 mL do reagente de Nessler. Após o período de reação para complexação por 15 min, realizaram-se as medidas espectrofotométricas em 420 nm.

2ª Etapa: oxidação do nitrogênio orgânico em amoniacal

No mesmo balão de fundo chato utilizado no procedimento anterior, à solução residual que não foi destilada adicionaram-se 50 mL de água deionizada, 3 g de sulfato de potássio, 2,5 mL de H₂SO₄ concentrado e 0,5 mL de sulfato de mercúrio. Promoveu-se a digestão, aquecendo o balão até que houvesse a eliminação de fumos brancos. Após resfriamento, adicionaram-se 3 gotas de fenolftaleína e solução de NaOH 2,0 eq L⁻¹, se necessário, para garantir a alcalinidade do meio. Por fim, adicionaram-se mais 50 mL de água deionizada e deu-se prosseguimento à destilação.

3ª Etapa: destilação do nitrogênio orgânico convertido em amoniacal

Recolheu-se o destilado em balão volumétrico (100,0 mL) e realizou-se a medida espectrofotométrica idêntico aos procedimentos anteriores.

ANEXO G - Procedimentos e reagentes empregados para determinação de fósforo pelo Método espectrofotométrico do ácido vanadomolibdofosfórico (Standart Method)

As águas drenadas em áreas agrícolas e urbanas também podem provocar a presença excessiva de fósforo em águas naturais. Nesta qualidade, torna-se um parâmetro imprescindível em programas de caracterização de efluentes industriais que se pretende tratar por processo biológico

Reagentes e soluções utilizados para determinação de fósforo

- Indicador de fenantrolina em solução aquosa;
- Ácido clorídrico (36 % m/m), ácido nítrico (65 % m/m), ácido sulfúrico (95 – 97 % m/m);

- Reagente molibdato-vanadato: mistura da solução A com a solução B.

Solução A: dissolveram-se 25 g de molibdato de amônio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ em 300 mL de água deionizada;

Solução B: dissolveram-se 1,25 g de metavanadato de amônio (NH_4VO_3) em água deionizada, por aquecimento até fervura, por aproximadamente 10 min. Após o resfriamento, adicionaram-se 330 mL de HCL conc. Uma vez que a solução B novamente esfriou a temperatura ambiente, adicionou-se a solução A em B, agitando-se com cuidado e, em seguida, diluiu-se a solução para BV (1000,0 mL).

- Solução padrão de fosfato: dissolveram-se em água deionizada 219,5 mg de KH_2PO_4 anidro para BV (1000,0 mL). A relação estequiométrica a ser obedecida foi que: cada 1,00 mL de solução equivaleria a 50,0 μg de PO_4^{3-}P .

Para melhor conservação das soluções utilizadas para as determinações e otimizações da metodologia, condicionaram-se as soluções em geladeira a 4 °C em frascos de vidro âmbar.

Preparo de curva de calibração e de amostras para análise de fósforo

Para cada 10,0 mL de amostra adicionaram-se 1,5 mL de HNO_3 e 0,5 mL de H_2SO_4 , ambos concentrados, para realizar a digestão, cujo processo oxidativo transforma todos os fosfatos presentes na amostra em íons solúveis. Levou a solução para aquecimento até a fervura, permanecendo nesta condição térmica até que restasse um volume em torno de 1

mL. Por fim, transferiu-se para balão volumétrico de 10,0 mL, juntamente com 2,0 mL da mistura de reagentes, e, em seguida, avolumou até 10,0 mL com água deionizada.

Para o preparo da curva de calibração utilizou-se do procedimento apresentado a seguir: em balões de 10,0 mL colocaram-se até 8,0 mL do padrão. Em seguida, acrescentaram-se 2,0 mL da mistura de reagentes. Aguardaram-se 10 minutos para que ocorresse a reação por completo. Quando necessário avolumou-se para 10,0 mL com água deionizada. Tanto os valores que se referem à curva de calibração quanto aos valores de caracterização foram determinados por espectrofotometria. O comprimento de onda utilizado foi $\lambda = 470$ nm.

ANEXO H - Procedimentos empregado para a determinação de H₂O₂ residual

O procedimento analítico consistiu em adicionar uma alíquota de 2,0 mL da amostra em um balão volumétrico de 10,0 mL, juntamente com 1,0 mL de solução de metavanadato de amônio a 0,1 mol L⁻¹, em meio ácido (H₂SO₄ 12 eq L⁻¹), sendo, em seguida, após completar o volume com água deionizada, realizada a medida da absorvância em 450 nm em um espectrofotômetro modelo Bel Photonics. A concentração de H₂O₂ da amostra foi obtida pela interpolação dos dados obtidos na curva de calibração realizada com soluções padrão de H₂O₂. Uma solução diluída de água oxigenada foi previamente padronizada por titrimetria de permanganatometria, onde por diluição com água deionizada, preparou-se soluções padrão de H₂O₂ com concentrações de 3000 a 1,5.10⁶ µg L⁻¹. Em caso de amostras com concentrações superiores a 1,5.10⁶ µg.L⁻¹ foram utilizadas menos volume ou alíquotas diluídas. Os resultados foram expresso em µg L⁻¹ H₂O₂.

ANEXO I - Aferição da efetiva vazão de O₃ do ozonizador**Aferição da solução padrão de Na₂S₂O₃ a 0,025 eq L⁻¹**

Primeiramente, fez-se a aferição da solução padrão de tiosulfato de sódio com uma solução padrão primário de dicromato de potássio 0,1 eq L⁻¹. Neste procedimento, adicionou-se uma alíquota de 25,0 mL do padrão primário em um erlenmeyer de 500 mL, juntamente com 50 mL de solução de iodeto de potássio a 6 % m/v, 50 mL de solução de bicarbonato de sódio a 4 % m/v e 4 mL de ácido clorídrico concentrado. Tampou-se o erlenmeyer com vidro de relógio e deixou-se reagir em ambiente escuro por 10 min. Logo em seguida, titulou-se o triiodeto resultante contra a solução de tiosulfato de sódio a 0,025 eq L⁻¹, utilizando como indicador uma solução de goma de amido a 1 % m/v.

ANEXO J – Procedimentos utilizados para a determinação de sólidos totais, totais fixos e voléteis.

4.5.4.1 Sólidos totais (ST)

Consiste no material que permanece em cápsula de porcelana após evaporação em estufa de uma porção conhecida de amostra, até massa constante. Para o cálculo da massa, utilizou-se a Equação 20.

$$S.T. = \frac{(M - M_0) \cdot f}{V} \quad (20)$$

Em que:

S.T.: sólidos fixos (G L⁻¹);

M: massa da cápsula de porcelana com amostra após secagem a 105 °C (g);

M₀: massa da cápsula de porcelana (g), previamente tarada;

f: fator de conversão de unidades (10⁶ neste caso);

V: volume de amostra (mL).

4.5.4.2 Sólidos totais fixos (STF)

Representam a porção que permanece na cápsula após a calcinação dos sólidos. Para a determinação do teor de sólidos fixos utilizou-se a Equação 21.

$$S.T.F. = \frac{(M_1 - M_0) \cdot f}{V} \quad (21)$$

Em que:

S.T.F.: sólidos totais fixos (G L⁻¹);

M₁: massa da cápsula de porcelana com amostra após calcinação (g);

M₀: massa da cápsula de porcelana (g), previamente tarada;

f: fator de conversão de unidades (10^6 neste caso);

V: volume de amostra (mL).

4.5.4.3 Sólidos totais voláteis (STV)

A diferença entre o peso da cápsula contendo resíduo seco e o peso da cápsula com os sólidos calcinados equivale ao peso dos sólidos voláteis. A Equação 22 fornece os valores de sólidos totais voláteis.

$$(S.T. - S.T.F.) \times f = S.T.V \quad (22)$$

Em que:

S.T.V.: sólidos totais voláteis ($G L^{-1}$);

S.T.: sólidos totais ($G L^{-1}$);

S.T.F.: sólidos totais fixos ($G L^{-1}$);

ANEXO K - Procedimento para a determinação de óleos e graxas

Inicialmente ocorre a acidificação da amostra, e em seguida, a mesma é filtrada em um filtro constituído de malha de musseline, papel de filtro e suspensão auxiliar de terra diatomácea. Após filtração e secagem em estufa a 105 °C, o material retido no filtro é extraído com hexano, sob aquecimento por 4 horas. Após o período de extração, retira-se o balão com o solvente contendo o óleo dissolvido, promovendo-se, em seguida, a destilação do solvente. Após esta operação, o balão permanece com o óleo retido e é pesado em balança analítica. A diferença de massa entre o balão com o óleo impregnado e o balão vazio, relativa à quantidade de amostra filtrada no início da análise, corresponde à concentração de material solúvel em n-hexano da amostra. Para o cálculo da concentração de óleos e graxas no efluente utilizou-se a Equação 24.

$$[O \& G] = \frac{m \times f}{V_{am}}$$

ANEXO L - Procedimento para a determinação de fenóis - Método da Antipirina sem extração (0 a % 5,0 mg L⁻¹)

A amostra deve ser condicionada a temperatura ambiente , e em seguida medir cerca de 300 ml da amostra e transferi-la com uma proveta graduada de 500 ml para um erlenmeyer de 1000ml com boca esmerilhada. Ajustar o pH entre 3,5 a 4,5 com solução de H₃PO₄(1:3 v/v), adicionar 6 ml de solução de sulfato de cobre a 10% m/v, medido com pipeta graduada de 10 ml. Em seguida adicionar cerca de 10 esferas de vidro e conectar o sistema a destilação. Destilar a amostra e coletá-la em um béquer de 500ml. No final da destilação esperar o sistema esfriar , e em seguida coletar 50 ml da amostra e colocá-la em um béquer de 100 ml medido com pipeta volumétrica. Em seguida, adicionar 1,35 ml de solução de NH₄OH 0,5 eq L⁻¹ e imediatamente ajustar o pH para 7,9 com solução buffer de fosfato. Adicionar 0,5 ml da solução 4-aminoantipirina, medido com pipeta graduada de 1 ml, e agitar a solução. Imediatamente adicionar 0,5 ml da solução de ferrocianeto de potássio, medido com pipeta graduada de 1 ml, e agitar a solução. Esperar reagir por 15 min, e após a formação do composto colorido ler a a mostra no espectrofotômetro com comprimento de onda igual a 500 nm.

ANEXO M - Procedimento para Determinação de Cloretos

A reação com tiocianato de mercúrio para formar o cloreto de mercúrio e liberar o íon tiocianato férrico. O íon tiocianato reage com o íon férrico para formar um complexo laranja de ticianato férrico, fundamentada na reação dos íons cloreto com íons Ag^+ , empregando como solução indicadora o cromato de potássio. A quantidade deste complexo é proporcional à concentração de cloreto na amostra.

Reagentes: padrão de cloreto certificado de 1000 mgL^{-1} ; solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 5 eqL^{-1} , solução de ácido perclórico (HClO_4) a 1:5 v/v, solução de tiocianato de mercúrio a 0,1 % m/v em metanol, solução de íon férrico e água deionizada.

Condicionamento da amostra

Caso a amostra estiver com pH ácido ou alcalino, ajustar o pH para 7 com solução de hidróxido de sódio ou com solução de Ácido Perclórico, após condicionamento à temperatura ambiente. Amostras turvas devem ser filtradas com papel de filtro moderadamente rápida, antes da análise.

Medir 12,5 ml da amostra condicionada(diluir, se necessário), com uma pipeta graduada de vidro de 25 ml transferir para um béquer de vidro de 100ml. Repetir o procedimento com água deionizada (solução branco). Pipetar 1 ml de solução de Tiocianato de Mercúrio em cada béquer, medido com um conta gotas graduado. Agitar para promover a reação, e em seguida, pipetar 0,5 ml de solução de íon férrico em cada béquer, medido com um conta gotas graduado. Agitar para reagir, onde um complexo laranja se formará se cloreto estiver presente na amostra.

ANEXO N - Procedimento para Determinação de Prata-Cobalto

Reagentos: cloroplatinado de potássio P.A (K_2PtCl_6); cloreto de cobalto hexaidratado P.A ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$); solução de ácido clorídrico (HCl a 1 eqL^{-1}); solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 1 eqL^{-1} e água deionizada (sistema de osmose reversa).

Equipamentos: espectrofotômetro UV-Visível (DR 4000 – Hach) e pHmetro digital.

Condicionamento da amostra

Após condicionar a amostra à temperatura ambiente, verificar o pH da amostra. Se estiver fora da faixa de 4 a 10, preferencialmente ajusta para 7. Se a cor verdadeira é medida, filtrar a amostra em filtro membrana com porosidade de 0,45 a 0,80 micrometros. Na filtração, descarta os primeiros 5 ml do filtrado para limpar o meio filtrante. Se a cor aparente é medida, não filtrar a amostra. Nas duas situações (cor verdadeira e aparente), a amostra não deve apresentar suspensão. Caso necessário, filtrar a amostra antes de proceder a determinação de cor (verdadeira e falsa)