



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

VALNEI VANDERSON STEKICH VIEIRA

MODELAGEM DO PROCESSO FENTON APLICADO À DEGRADAÇÃO DE
FENOL
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CERRO LARGO- RS
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL – UFFS

**MODELAGEM DO PROCESSO FENTON APLICADO
À DEGRADAÇÃO DE FENOL**
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

VALNEI VIEIRA

CERRO LARGO– RS

2017

VALNEI VIEIRA

**MODELAGEM DO PROCESSO FENTON APLICADO À DEGRADAÇÃO DE
FENOL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul do Campus Cerro Largo.

Orientador: Prof. Dr. Bruno München Wenzel

CERRO LARGO - RS

2017

PROGRAD/DBIB - Divisão de Bibliotecas

Vieira, Valnei Vanderson Stekich
Modelagem do processo Fenton aplicado à degradação de
Fenol/ Valnei Vanderson Stekich Vieira. -- 2017.
69 f.:il.

Orientador: Bruno München Wenzel.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Engenharia Ambiental e Sanitária , Cerro Largo, RS,
2017.

1. Modelagem. 2. Processo Fenton. 3. Degradação de
Fenol. I. Wenzel, Bruno München, orient. II.
Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.

VALNEI VIEIRA

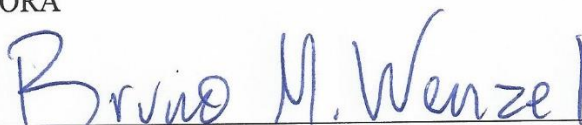
**MODELAGEM DO PROCESSO FENTON APLICADO À DEGRADAÇÃO DE
FENOL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul do Campus Cerro Largo.

Orientador: Prof. Dr. Bruno München Wenzel

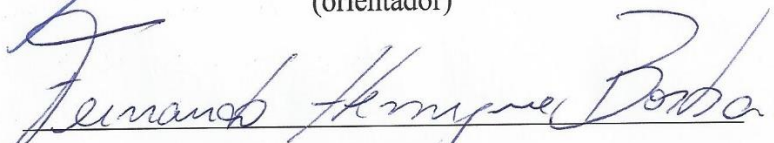
Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em 13 de julho de 2017.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Bruno München Wenzel – UFFS Campus Cerro Largo

(orientador)



Prof. Dr. Fernando Henrique Borba – UFFS Campus Cerro Largo



Eng. Fernanda Elis dos Santos – UFFS Campus Cerro Largo

CERRO LARGO – RS

2017

AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho a todos que de uma forma ou outra fizeram parte do trajeto de graduação até aqui percorrido, aos amigos, familiares, colegas, ex-colegas e aos professores de uma forma geral a não correr o risco de esquecer de mencionar algum nome. E agradeço em especial ao professor e orientador deste trabalho, Bruno München Wenzel, o qual mesmo sempre compromissado com a coordenação do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, com suas aulas, alunos e demais orientados ainda conseguiu disponibilizar tempo, mesmo que muitas vezes além de seu horário, a fim de prestar auxílio na elaboração do presente trabalho, além de sua paciência e incentivo.

SUMÁRIO

| | |
|--|------------|
| LISTA DE FIGURAS | ii |
| LISTA DE TABELAS | ii |
| LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS | iii |
| RESUMO | iv |
| ABSTRACT | v |
| 1. INTRODUÇÃO | 6 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 9 |
| 2.1.FENOL..... | 9 |
| 2.2.PROCESSOS OXIDATIVOS CONVENCIONAIS | 10 |
| 2.3.PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)..... | 11 |
| 2.4.PROCESSO FENTON..... | 15 |
| 2.4.1. Variáveis do Processo..... | 15 |
| 2.4.2. Concentração de Contaminantes | 16 |
| 2.4.3. Tipo de Composto Contendo o Catalisador | 16 |
| 2.4.4. Concentração de H ₂ O ₂ e de Fe ⁺² | 16 |
| 2.4.5. pH | 18 |
| 2.4.6. Temperatura..... | 19 |
| 2.4.7. Tempo de Reação | 19 |
| 3. DESENVOLVIMENTO DO MODELO | 19 |
| 3.1.REAÇÕES FENTON..... | 19 |
| 3.2.REAÇÕES DE OXIDAÇÃO | 22 |
| 3.3.RELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS DE OXIDAÇÃO COM COT E DQO..... | 24 |
| 3.4. REATOR EM BATELADA E TAXAS LÍQUIDAS DE REAÇÃO | 27 |
| 4. METODOLOGIA | 28 |
| 4.1. DADOS EXPERIMENTAIS | 28 |
| 4.2. OBTENÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES/CONDIÇÕES INICIAIS E DE MATÉRIA ORGÂNICA..... | 28 |
| 4.3. IMPLEMENTAÇÃO NUMÉRICA DO MODELO E AJUSTE NÃO-LINEAR DOS PARÂMETROS..... | 30 |
| 4.2.1. Estrutura principal do algoritmo (“Principal”) | 31 |
| 4.2.2. Função dos dados experimentais e condições iniciais (“DataHermosillaFenol”) | 32 |
| 4.2.3. Função objetivo (“Func_Obj”)..... | 32 |
| 4.2.4. Função sistema de EDOs do balanço material (“SistEDOs_Bal_Material”)..... | 32 |
| 4.2.5. Solução do sistema de Equações Diferenciais | 33 |

| | |
|---|-----------|
| 4.2.6. Método de Otimização | 33 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 35 |
| 5.1. DADOS EXPERIMENTAIS E VARIÁVEIS DO MODELO..... | 35 |
| 5.2. AJUSTES DO MODELO CINÉTICO..... | 37 |
| 5.3. DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO COM MODELOS DA LITERATURA..... | 43 |
| 6. CONCLUSÕES | 44 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 45 |
| ANEXOS | 55 |
| ANEXO A: ARQUIVO “PRINCIPAL” | 55 |
| ANEXO B: FUNÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS E CONDIÇÕES INICIAIS (“DataHermosillaFenol”) | 57 |
| ANEXO C: FUNÇÃO OBJETIVO (“Func_Obj”) | 59 |
| ANEXO D: FUNÇÃO SISTEMA DE EDOS DO BALANÇO MATERIAL (“SistEDOs_Bal_Material”) | 60 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Rotas reacionais do radical hidroxila. | 13 |
| Figura 2: Publicações de artigos e revisões em periódicos e patentes relacionadas a POAs entre os anos de 2006 e 2015. | 14 |
| Figura 3: Esquema de reação apresentado como analogia com o modelo de núcleo, com interpretação acerca do mecanismo. | 22 |
| Figura 4: Esquema de reação para a degradação da matéria orgânica e relação entre as variáveis com COT e DQO. | 26 |
| Figura 5: Representação de um reator em batelada. | 27 |
| Figura 6: Organograma simplificado das etapas percorridas pelo modelo. | 31 |
| Figura 7: (a) Concentração de COT e DQO em função do tempo; (b) velocidade de remoção de DQO e COT ao longo do tempo. Dados experimentais obtidos em Hermosilla <i>et al</i> (2009). . | 35 |
| Figura 8: Ajuste dos dados de Fe^{2+} , Fe^{3+} e H_2O_2 | 38 |
| Figura 9: Comportamento da concentração de radical hidroxila (a) e radical hidroperoxila (b) preditos pelo modelo. | 40 |
| Figura 10: Perfil de concentração de matéria orgânica (MO), carbono orgânico (CO) e carbono refratário (REC) preditos pelo modelo. | 41 |
| Figura 11: Perfil de concentrações de DQO e COT experimentais e preditos pelo modelo cinético. | 42 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Problemas e efeitos relativos a concentrações de fenol presente na água. | 10 |
| Tabela 2: Potencial redox dos principais oxidantes | 12 |
| Tabela 3: Constantes reacionais dos processos Fenton. | 20 |
| Tabela 4: Reações Fenton clássicas e velocidades das reações. | 21 |
| Tabela 5: Reações de oxidação e velocidades de reação. | 23 |
| Tabela 6: Tipos de frações de carbono que também são analisados na mensuração de COT e suas definições. | 24 |
| Tabela 7: Velocidades líquidas das reações para as espécies consideradas no modelo. | 28 |
| Tabela 8: Resumo dos dados de DQO, COT, Fe^{+2} , Fe^{+3} e H_2O_2 em concentrações mássicas ao longo do tempo. | 37 |
| Tabela 9: Valores das constantes cinéticas que minimizam a função objetivo dos mínimos quadrados. | 38 |
| Tabela 10: Coeficientes de determinação para o ajuste dos dados experimentais. | 42 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|-------------------------------|--------------------------------|
| DQO | demanda química de oxigênio |
| COT | carbono orgânico total |
| POAs | processos oxidativos avançados |
| MO | matéria orgânica |
| CO | carbono orgânico |
| REC | carbono recalcitrante |
| OH• | radical hidroxila |
| UV | ultra violeta |
| HO ₂ • | radical hidroperoxila |
| COD | Carbono Orgânico Dissolvido |
| DQO | demanda bioquímica de oxigênio |
| CAO | carbono orgânico assimilável |
| OPO | outros produtos da oxidação |
| H ₂ O ₂ | peróxido de hidrogênio |

RESUMO

Valnei Vieira. MODELAGEM DO PROCESSO FENTON APLICADO À DEGRADAÇÃO DE FENOL.

O atual padrão de consumo da sociedade, aliado ao crescimento populacional, tem gerado uma gama e quantidades cada vez maiores de efluentes em geral. As dificuldades dos processos convencionais de tratamento de águas residuárias e de abastecimento em degradar compostos com característica recalcitrantes, têm impulsionado pesquisas de processos oxidativos avançados (POAs). Para um dimensionamento racional de um processo como este, torna-se importante o conhecimento das velocidades de transformação dos compostos envolvidos nas reações. Neste trabalho foi proposto e ajustado um modelo cinético reduzido, o qual foi aplicado para a degradação de fenol por meio do processo Fenton. A principal contribuição está no desenvolvimento de uma interpretação do COT e DQO em termos de seus significados reacionais. Esta interpretação proporcionou o estabelecimento de relações entre dados de COT e de DQO com as espécies matéria orgânica (MO), carbono orgânico (CO) e carbono recalcitrante (REC), que são consideradas em três reações de oxidação. Foi implementado um algoritmo para minimização da função objetivo dos mínimos quadrados, que forneceu valores otimizados das três constantes reacionais propostas neste trabalho. Comparou-se o valor predito pelo modelo com os dados experimentais do comportamento de Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 , DQO e COT ao longo do tempo, retirados do trabalho de Hermosilla *et al.* (2009). Foram obtidos coeficientes de correlação que mostram um satisfatório ajuste do modelo aos dados experimentais.

Palavras-Chave: processos oxidativos avançados (POAs), Fenton, fenol, cinética reacional, carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO).

ABSTRACT

Valnei Vieira. **MODELING OF THE FENTON PROCESS APPLIED TO THE DEGRADATION OF PHENOL.**

The current pattern of consumption of society combined with population growth, has generated a range and increasing amounts of effluents in general. The difficulties of conventional wastewater treatment and supply in degrading compounds, have driven advanced oxidative processes (AOPs) research. For a rational design of a process such as this, it becomes important to know the transformation rates of the compounds involved in the reactions. In this work, a reduced kinetic model was proposed and adjusted, which was applied for the degradation of phenol by means of the Fenton process. The main contribution is in the development of an interpretation of COT and DQO in terms of their reactional meanings. This interpretation provided the relationship between COT and DQO data with organic matter (MO), organic carbon (CO) and recalcitrant carbon (REC), which are considered in three oxidation reactions. An algorithm was implemented to minimize the objective function of the least squares, which provided optimized values of the três reactional constants proposed in this work. The predicted value of the model was compared with the experimental data of Fe^{+2} , Fe^{+3} , H_2O_2 , DQO and COT over time, taken from the work of Hermosilla et al. (2009). Correlation coefficients were obtained showing satisfactory fit of the experimental data model.

Keywords: advanced oxidative process (AOPs), Fenton, phenol, reactional kinetics, total organic carbon (COT), chemical oxygen demand (DQO).

1. INTRODUÇÃO

Em razão da elevada taxa de crescimento populacional e do atual padrão de consumo da sociedade, tem-se pressionado o setor de produção industrial a atender uma demanda cada vez maior dos mais diversificados produtos. Isto, é capaz de causar significativos impactos ambientais, em função da extração de recursos naturais, o inadequado descarte de resíduos, dos produtos pós-consumo e também a própria etapa da produção industrial.

Para a sociedade moderna, tornou-se de fundamental importância a produção industrial de alguns bens como: corantes, fármacos, herbicidas, plásticos, borrachas, resinas, explosivos, ferro, aço, detergentes, cerâmicas e refino de petróleo. Todos esses produtos utilizam o fenol, ou compostos fenólicos, no seu processo de fabricação e de alguma forma acabam liberando resíduos destes compostos no ambiente através de efluentes gasosos ou líquidos.

Quanto aos efluentes líquidos pode-se citar algumas concentrações fenólicas de determinadas indústrias como: refinarias com produção de águas residuárias contendo de 6 a 500 mg L⁻¹ de compostos fenólicos, coquearias com 28 a 3900 mg L⁻¹, produção de carvão com 9 a 6800 mg L⁻¹, produção petroquímica com 2,8 a 1200 mg L⁻¹, produção de fármacos, tintas e resinas de 0,1 a 1600 mg L⁻¹ (GONZÁLEZ-MUÑOZ *et al.*, 2003).

Tendo em vista os problemas ambientais acarretados pelo o lançamento de efluentes industriais em elevadas concentrações, a legislação tornou-se cada vez mais restritiva ao passar dos anos, em relação aos padrões de disposição das águas residuárias das indústrias. Conforme a Resolução nº 357 do CONAMA, de 17 de março de 2005, que estabelece diretrizes para o enquadramento de corpos hídricos, promulga-se as concentrações máximas de fenóis totais de 0,003 mg L⁻¹, em termos de C₆H₅OH, para as classes de águas doces que podem servir ao abastecimento humano passando por tratamento simplificado ou avançado. No caso dos efluentes líquidos, a Resolução 430/CONAMA de 2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento vindo a complementar e alterar a Resolução 357/CONAMA de 2005, que atribui um limite de 0,5 mg L⁻¹ para o lançamento de fenóis totais em termos de C₆H₅OH.

Como o fenol é um composto de alto potencial toxicológico e característica recalcitrante aos processos convencionais de tratamento de águas residuárias e de abastecimento, podendo tornar-se ainda mais tóxico, percebe-se a necessidade da aplicação e desenvolvimento de formas mais efetivas para o seu tratamento.

Entre as técnicas mais estudadas e com grandes possibilidades de aplicação industrial, encontram-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais são capazes de além de degradar contaminantes recalcitrantes como o fenol, também em muitas situações são capazes de promover sua mineralização, até mesmo de forma completa.

A literatura específica apresenta vários estudos acerca do comportamento dos POAs, para diversos compostos como, por exemplo, Brillas (2004) na degradação de nitrobenzeno, Atmaca (2009) no tratamento de lixiviado de aterro, Güere (2014) para degradação de metil parabeno, os quais entre outros autores vieram a utilizar o processo Fenton, e suas derivações. Os estudos cinéticos são conduzidos de diversas formas. Alguns autores como Nitói et al. (2013) investigam modelos polinomiais de pseudo ordem para a lei de velocidades de consumo dos compostos que estão sendo investigados, sejam eles matéria orgânica em geral ou moléculas específicas. Entretanto, nesta classe de modelos, os efeitos das condições reacionais (no caso do processo Fenton, as concentrações iniciais de Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 , entre outras) não são capazes de serem levadas em consideração. Em vista da complexidade das reações, que formam diversos intermediários, como por exemplo a degradação de ciprofloxacina com microesferas de $\text{FeS}_2 / \text{SiO}_2$ como catalisadores do processo Fenton heterogêneo em Diao et al. (2017), a degradação do corante Índigo Carmin por processos eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton em águas ácidas em Flox et al. (2006) entre outros estudos, envolve-se a identificação destes intermediários e estabelecimento de rotas reacionais de degradação. Os trabalhos científicos, geralmente, expressam a degradação dos compostos/matéria orgânica em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e/ou carbono orgânico total (COT), e medem a cinética de degradação baseada nestes termos, como pode se observar em Lange et al. (2006) e Hermosilla et al., (2009).

Neste contexto, o presente trabalho foi desenvolvido com o intuito de servir de base para o desenvolvimento de um modelo cinético versátil para aplicação em processos oxidativos avançados. A principal contribuição está no desenvolvimento de uma interpretação do COT e DQO em termos de seus significados reacionais. Esta interpretação é capaz de criar vínculos em termos de significados físicos entre as reações Fenton, por exemplo, com a degradação de COT e DQO. Foram estabelecidas três reações sequenciais da matéria orgânica (MO) se transformando em carbono orgânico (CO), que por sua vez gera carbono recalcitrante (REC) para degradação. Desta maneira, foi estabelecida uma relação entre dados de COT/DQO com MO, CO e REC. Este modelo foi aplicado para o caso da degradação do fenol. Foram utilizados dados experimentais de Hermosilla et al., (2009) para ajustar as constantes reacionais do modelo de oxidação proposto. O modelo cinético estruturado, acoplado ao balanço material do

reator em batelada, conforme a condição experimental, teve o sistema de equações diferenciais ordinárias solucionado numericamente. Foi utilizado um algoritmo de otimização para minimizar a função objetivo dos mínimos quadrados, que proporcionou a obtenção dos parâmetros cinéticos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. FENOL

O fenol, também chamado de hidroxibenzeno, é o membro de menor complexidade estrutural dos compostos fenólicos, com fórmula molecular C_6H_5OH , formado basicamente pela ligação de um anel aromático com uma molécula de hidróxido (OH^-), tendo os demais compostos denominados a partir dele. São substâncias líquidas ou sólidas, incolores, com pontos de fusão baixo para a maioria dos compostos menos complexos, e pontos de ebulição relativamente elevados devido as ligações de hidrogênio presentes (MORRISON e BOYD, 1992). A maioria dos compostos fenólicos são insolúveis ou de baixa solubilidade em água, com exceção do fenol, que possui solubilidade de 9,3 g de C_6H_5OH / 100g de H_2O a $25^\circ C$, devido as ligações do hidrogênio com este solvente (MORRISON e BOYD, 1992). Quanto a acidez, os fenóis são relativamente ácidos, sendo que a maioria possui constante de ionização $K_a = 10^{-10}$, e para o fenol é $1,1 \times 10^{-10}$ (MORRISON e BOYD, 1992).

O fenol e os compostos fenólicos derivados são contaminantes orgânicos refratários/recalcitrantes, encontrados principalmente em efluentes industriais de: coquearias para produção de ferro e aço, refinarias de petróleo, plantas petroquímicas produção de agroquímicos, cerâmicas, fármacos, corantes, plásticos, detergentes, nylon, explosivos e de resinas (PIGATTO *et al.*, 2013).

É um composto altamente tóxico, com possibilidade de gerar e consequências carcinogênicas e mutagênicas ao ser humano e fauna aquática, mesmo estando em baixa concentração. Além disso, possui alta estabilidade e solubilidade em meio aquoso (MARTINS *et al.*, 2013), sendo capaz de desativar a atividade microbiológica, tornando o tratamento biológico ineficiente para sua degradação. Para a Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), é considerado um contaminante desafiador e de necessidade urgente de remoção dos corpos hídricos (SUBRAMANYAN, 2014).

Por ser um composto refratário, possui elevada possibilidade de permear os sistemas convencionais de tratamento de água de abastecimento, e com isso torna-se ainda mais tóxico pois ao entrar em contato com o cloro é capaz de formar compostos carcinogênicos como clorofenóis e policlorofenóis, vindo a causar graves problemas de saúde, atingindo sistemas nervoso, circulatório e prejudicando a formação de células do sanguíneas (GUERRA, 2001).

Embora muitas vezes seja possível encontrar-se em baixas concentrações no meio ambiente, é capaz de provocar problemas ao ser humano e fauna aquática como pode se observar na Tabela 1:

Tabela 1: Problemas e efeitos relativos a concentrações de fenol presente na água.

| [C ₆ H ₅ OH] (mgL ⁻¹) | Problemas/Efeitos Causados | Autor |
|---|---|--------------------------------|
| > 0,002 | Alteração organolépticas da água, afeta cervejarias, destilarias e fábricas de bebidas em geral | BRITTO; RANGEL, 2008 |
| > 2 | Tóxico para ao peixes | ARAÑA <i>et al.</i> , 2001 |
| > 70 | Tóxico aos microrganismos dos tratamento biológicos de efluentes | TIBURTIUS <i>et al.</i> , 2004 |
| > 100 | Tóxico para a maioria dos organismos aquáticos | ARAÑA <i>et al.</i> , 2001 |
| >28,8 | DL ₅₀ (96 h) - peixe (<i>pimephales promelas</i>) | RHODIA, 2007 |
| >29 | CE ₅₀ (24 h) - crustáceo (<i>daphnia magna</i>) | RHODIA, 2007 |
| >7,5 | CE ₅₀ (192 h) alga (<i>scenedesmus quadricauda</i>) | RHODIA, 2007 |

CE₅₀ (24h): Concentração derivada estatisticamente que causa efeito, em 50% dos organismos;

DL₅₀: Dose Letal capaz de causar o óbito de 50% dos organismos.

Para o tratamento de águas residuárias contaminadas com fenol e compostos fenólicos, geralmente aplicam-se combinações de tratamentos, físicos, químicos e biológicos. Para o tratamento biológico, geralmente demanda-se um elevado tempo de residência do efluente em razão da baixa velocidade das reações microbiológicas. Os métodos físicos, normalmente, executam apenas a troca de fase do contaminante, não ocorrendo necessariamente sua degradação. Com o tratamento químico é possível gerar compostos ainda mais tóxicos de mais difícil degradabilidade (KUŠIĆ *et al.*, 2006).

2.2. PROCESSOS OXIDATIVOS CONVENCIONAIS

O processo oxidativo convencional, refere-se a alteração do estado de valência ou oxidativo dos compostos presentes numa reação, em razão a troca elétrons entre estes. Devido a essa troca de elétrons as reações ocorridas nesse processo denominam-se redox, ou de oxirredução, pois a fim de manter-se o equilíbrio químico do meio reacional devido a um

composto estar perdendo elétrons (oxidando-se), o outro está recebendo cargas negativas (reduzindo-se) (APHA, 2005). Estas reações oxidativas convencionais, as quais geralmente envolvem: peróxido de hidrogênio (H_2O_2), gás ozônio (O_3), hipocloritos (ClO^-), permanganato de potássio (MnO_4^-), cloro (Cl^-), dióxido de cloro (ClO_2), cloraminas (NH_2Cl) entre outros compostos oxidantes, normalmente ocorrem de forma espontânea, sem a necessidade da aplicação de alguma forma de energia externa, porém possuem uma baixa taxa reacional (POLEZI, 2003).

Existem processos oxidativos nos quais se utilizam elevadas temperaturas, objetivando a degradação e mineralização da matéria orgânica (MO), sendo a incineração o caso mais comum, aplicado desde os primórdios da civilização humana (PELIZZETTI *et al.*, 1985). Porém não se demonstra um processo viável para o tratamento de fases líquidas contaminadas, devido à necessidade do emprego de uma elevada energia térmica para evaporar a fase líquida. (GHORISHI e ALTWICKER, 1995).

Em relação ao tratamento de água por processos oxidativos convencionais, a cloração se destaca como um dos principais métodos utilizados, em especial na desinfecção de águas de abastecimento, devido a diversos fatores como: alto potencial oxidativo que confere a destruição de patógenos de forma rápida, baixo custo, deixar concentrações residuais. Porém, este agente oxidante é capaz de executar a conversão de hidrocarbonetos em subprodutos de maior periculosidade, os Trialometanos (THMs) (MEYER, 1994).

Em relação ao tratamento biológico, os processos oxidativos convencionais geralmente apresentam um custo mais elevado. De modo frequente, são indicados como forma de pré-tratamento aos processos biológicos ou de conversão de matéria orgânica contaminante em matéria inorgânica mais estável (WEBER, 1999).

2.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)

Os processos oxidativos avançados (POAs), são processos capazes de gerar radicais hidroxila ($\bullet OH$), que são moléculas de elevado poder oxidante, com um potencial redox de 2,8 V, estando abaixo a penas do flúor que possui 3,06 V de potencial de redução, como pode ser visto na Tabela 2 (DOMÈNECH *et al.*, 2001). Os radicais hidroxila podem ser gerados por reações entre fortes oxidantes como ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e semicondutores como dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO) e irradiação ultravioleta (MANSILLA *et al.*, 1997).

Tabela 2: Potencial redox dos principais oxidantes

| Composto | Potencial Redox V (à 25°C) |
|--|----------------------------|
| Flúor | 3,03 |
| Radical Hidroxila ($\bullet\text{OH}$) | 2,80 |
| Oxigênio Atômico | 2,42 |
| Ozônio | 2,07 |
| Peróxido de Hidrogênio | 1,78 |
| Permanganato | 1,68 |
| Dióxido de Cloro | 1,57 |
| Ácido Hipocloroso | 1,49 |
| Cloro | 1,36 |
| Bromo | 1,09 |
| Iodo | 0,54 |

Fonte: DOMÈNECH *et al.*, 2001.

Geralmente os POAs ocorrem em temperatura ambiente, usando a energia química presente em solução ou auxiliada por radiação UV, corrente elétrica, ou ondas sonoras para produzir intermediários de alto poder redox para degradar ou mineralizar a matéria orgânica presente (BAIRD, 2000). POAS são processos de baixa seletividade, com operacionalização simples de sistema, capazes de promover a degradação ou, muitas vezes, a mineralização de diversos poluentes em solução, em especial poluentes orgânicos recalcitrantes em fase aquosa (CHIRON *et al.*, 2000).

De acordo com o contato entre a solução contendo os contaminantes, reagentes e catalisadores, denomina-se o tipo de sistema de POA. Para os processos nos quais o catalisador está em estado sólido, formando um sistema com mais de uma fase, são chamados sistemas heterogêneos. Já para sistemas que formam uma única fase entre catalisador e solução a ser tratada denominam-se sistema homogêneos (TEIXEIRA, 2004).

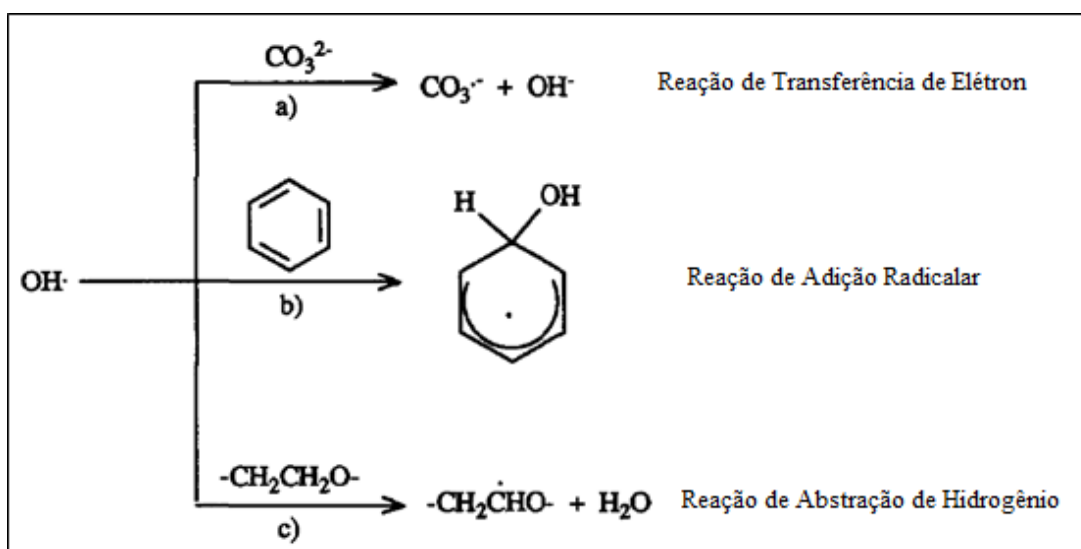
Conforme o tipo e associação de catalisadores, os POAs podem também ser classificados como: químicos, fotoquímicos, sonoquímicos e eletroquímicos. Os fotoquímicos são processo de geração de hidroxilas com auxílio de incidência de radiação UV, sendo os mais conhecidos: foto-Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$. Os sonoquímicos incluem a aplicação de ondas sonoras ao processo, tendo como principais representantes: O_3/US , O_3/US , sono-Fenton, fotocátalise/US. Para os eletroquímicos, que baseiam pela inserção de corrente elétrica ao processo, parte-se inicialmente da oxidação anódica e em seguida para a associação desse processo a outros, denominando-se: eletro-Fenton. Sonoeletro-Fenton, sonoeletroquímico e fotoeletro-Fenton. O POA químico é representado pela combinação

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$, a reação pela qual marcou o processo Fenton como um dos primórdios dos POAs (PIGNATELLO *et al.*, 2006).

Além disso, deve-se considerar que há uma degradação e mineralização dos poluentes e não simplesmente uma transferência de fase, embora dependendo das condições experimentais não possa ser totalmente descartada a precipitação de determinados elementos como o ferro. A aplicação destes processos gera a melhora as características organolépticas de efluentes a serem tratados de forma *in situ*, podendo também ser utilizado como pré ou pós tratamento associado a outros métodos. Infelizmente, de acordo com os parâmetros operacionais do processo e o tipo de contaminante a ser tratado, acaba-se gerando subprodutos tóxicos oriundos do tratamento, o qual também pode requerer um elevado período de retenção resultando em reatores de grandes volumes (POLEZI, 2013).

A ação do radical hidroxila pode se dar de três formas possíveis: abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e adição radicalar, como pode ser visualizado na Figura 1 (ALVES, 2012).

Figura 1: Rotas reacionais do radical hidroxila.

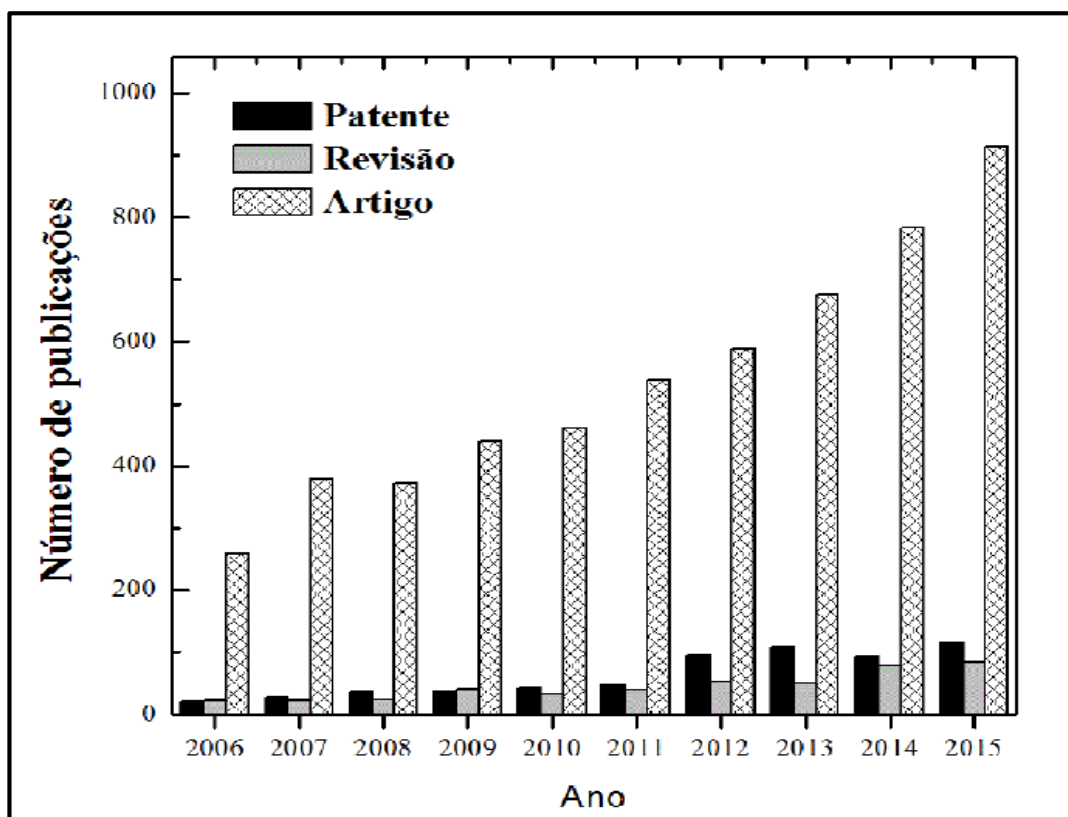


Fonte: CALVOSA *et al.*, 1991.

Através de estudos envolvendo publicações sobre “Processos Oxidativos Avançados” presentes na base mundial científica de buscas, Web of Science, durante o período de 2006 a 2015, pode-se verificar um crescente aumento de publicações sobre o tema, como pode se verificar na Figura 2, totalizando 5411 artigos científicos publicados neste intervalo de tempo de 10 anos (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Ao que se refere a literatura científica, tem-se muitas publicações em escalas laboratoriais, mas poucas em escala industrial, com aplicações reais ou mesmo estudos envolvendo a transição de uma para outra. Sendo que informações sobre custos de instalação e operação de plantas de tratamento por POAS em amplas escalas são escassas por muitas vezes ficarem apenas sob conhecimento interno de empresas desenvolvedoras. Mesmo assim, houve um aumento do número de patentes ao longo do período estudado como pode ser visto na Figura 2, que indica uma ampliação de confiabilidade nos POAs pelo setor industrial. E ainda, sobre os experimentos laboratoriais da literatura científica, mesmo que estes venham a buscar a melhoria da eficiência do processo, ou finalidade parecidas, torna-se muito complexa a comparação destes estudos, devido a infinidade de possibilidade de trabalhos com diferentes faixas de parâmetros operacionais, visto também que para cada tipo de contaminante haverá várias especificidades relativas as formas de degradação das moléculas e subprodutos gerados (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Figura 2: Publicações de artigos e revisões em periódicos e patentes relacionadas a POAs entre os anos de 2006 e 2015.



Fonte: Web of Science, 2016 *apud* ARAÚJO *et al.*, 2016.

2.4. PROCESSO FENTON

A reação Fenton se dá pela mistura de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e íons ferrosos. Esse processo geralmente ocorre em meio ácido sendo capaz de gerar radicais livres, em especial o radical hidroxila (•OH) (KAVITHA e PALANIVELU, 2004).

Os radicais hidroxila são moléculas com um elevado potencial oxidante, capazes de promover o sequestro de cargas negativas de contaminantes orgânicos, a fim de formar hidróxidos com cargas negativas, como também sendo possível ligar-se a um hidrogênio de uma molécula orgânica. Em razão da forte ligação entre os átomos de hidrogênio e oxigênio da molécula de hidroxila (O—H = 109 kcal/mol), as ligações de moléculas contaminantes com energia de ligação química inferior, possuem uma elevada tendência termodinâmica, ou seja, de serem oxidadas (NAVALON *et al.*, 2010).

Em reação ao poluente a ser degradado, as espécies químicas que vão sendo geradas ao longo da reação Fenton, podem atuar no sequestro de (Fe⁺³) vindo a cessa-la. Esta situação pode ser visualizada na reação dada pela Equação (1).



Ao se tratar de moléculas alcanas, a constante de reação entre estas e os radicais (•OH), fica no intervalo de 10⁷ e 10⁹ L mol⁻¹ s⁻¹. Já para aromáticos e alcenos, esta constante reacional fica entre 10⁹ e 10¹¹ L mol⁻¹ s⁻¹ (LINDSEY e TARR, 2000).

No caso das reações homogêneas, um fator importante a se destacar é a concentração de ferro total presente na solução tratada, visto que de acordo com dados da literatura, geralmente utilizam-se concentrações acima de 50 mgL⁻¹ de íons de ferro para uma remoção satisfatória de determinados contaminantes (GUO *et al.*, 2015). Sendo que de acordo com a CONAMA 430/11, a concentração máxima de ferro dissolvido presente em efluente para descarte é de 15 mgL⁻¹.

2.4.1. Variáveis do Processo

A efetividade do processo Fenton é dependente de diversos fatores como: tipo e concentração inicial de catalisadores, concentração de H₂O₂, tipo e concentração inicial de contaminantes, temperatura e pH da solução e até mesmo do tipo de efluente a ser tratado (MIRZAEI *et al.*, 2017).

2.4.2. Concentração de Contaminantes

Do ponto de vista prático, seja no caso do tratamento de água para abastecimento ou como para destinação final de efluentes industriais, a concentração de poluentes é um parâmetro de variação diária, necessitando assim, de uma avaliação do comportamento da eficiência do processo em relação a variação desse fator (TITOUHI; BELGAIED, 2016).

Com o aumento da concentração dos contaminantes, podem ser analisadas duas situações. Com um maior número de moléculas orgânicas presentes no meio ocorrerá uma degradação inicial da matéria orgânica em um taxa reacional mais veloz, devida a maior probabilidade de choques entre estas e os radicais hidroxila (KASIRI et al., 2008). Porém, o aumento da concentração inicial de poluentes acarreta uma redução da eficiência do processo, caso também não ocorra o aumento das outros parâmetros como: o tempo, concentração de H_2O_2 e adição de mais ferro. (LI et al., 2015).

2.4.3. Tipo de Composto Contendo o Catalisador

Conforme a literatura científica, o composto mais comum a ser utilizado para liberação de Fe^{+2} no processo Fenton é o hepta-sulfato de ferro hidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) (SILVA et al., 2014). Porém é possível utilizar outros tipos de catalisadores ferrosos, como FeO_x , os quais poderão afetar consideravelmente a eficiência do processo (TROVÓ et al., 2012).

De acordo com tipo de catalizador, é possível obter-se uma maior ou menor precipitação de ferro vindo a afetar taxa de remoção de contaminantes. Alguns possuem maior aplicação na associação de radiação ao processo, tornando-o foto-Fenton, e ainda há aqueles capazes de reduzir o pH da solução a ser tratada (MIRZAEI et al., 2017). Dessa forma é possível constatar que o tipo de composto gerador do catalisador deve ser compatível tanto com o contaminante a ser tratado, como quanto as características do meio a ser inserido (BAUTITZ e NOGUEIRA, 2007).

2.4.4. Concentração de H_2O_2 e de Fe^{+2}

Para o processo Fenton em sistema homogêneo torna-se de fundamental importância a utilização do reagente H_2O_2 em combinação com o catalizador Fe^{+2} em quantidades e

proporções estequiométricas ideais, pois conforme a aplicação de um desses parâmetros em falta ou excesso gera-se uma grande possibilidade de perda de eficiência do processo (BAUTITZ e NOGUEIRA, 2007).

A utilização de concentrações ótimas de reagente e catalizador gera benefícios também em relação aos custos operacionais, evitando o uso de H_2O_2 ou Fe^{+2} em excesso, além de diminuir a necessidade de retirar resíduos de ferro precipitados, objetivando atender os requisitos legais para lançamento de efluentes (BOBU *et al.*, 2008). Embora seja imprescindível a adição de H_2O_2 ao processo para produção de radicais hidroxila, quando este é utilizado em excesso ocorre a sua auto degradação devido a sua reação com o próprio $\bullet\text{OH}$, acarretando assim perda de a eficiência do processo (RODRIGUEZ, *et al.*, 2002). O excesso de H_2O_2 também leva a geração de radicais de menor potencial redox como o hidroperóxil ($\text{HO}_2\bullet$), o qual possui potencial redutor inferior ao próprio H_2O_2 (BAE *et al.*, 2013).

Ainda, quanto ao efluente a ser descartado, este obrigatoriamente deverá ter o H_2O_2 residual removido em razão do seu potencial tóxico (BAUTISTA *et al.*, 2010). Deve-se notar assim que a melhor concentração inicial de H_2O_2 a ser aplicada está em função da concentração de ferro inicial, além da concentração e tipo de poluente a ser tratado (ELMOLLA; CHAUDHUI, 2010).

Quanto ao catalisador Fe^{+2} , tem-se uma elevada dependência da eficiência do processo Fenton em relação a sua concentração inicial, sendo que em condições adequadas pode propiciar uma rápida geração de $\bullet\text{OH}$ e por consequência a redução da concentração da matéria orgânica contaminante (DE LUNA *et al.*, 2013). No caso da presença de Fe^{+2} acima das quantidades estequiométricas ideais na solução, é possível gerar um aumento da turbidez do meio (ALALM *et al.*, 2015), vindo a prejudicar uma futura associação de radiação UV ao processo, além deste atuar como sequestrador de $\bullet\text{OH}$ (TEKIN *et al.*, 2006).

Dependendo da proporção entre as concentrações iniciais de H_2O_2 e Fe^{+2} utilizadas, podem ser obtidas duas caracterizações ao processo. No caso do reagente H_2O_2 estar acima das quantidades estequiométricas compatíveis, continua-se a se obter um processo de características oxidativas, porém com menor eficiência em relação as condições ótimas. Já para a condição de excesso de Fe^{+2} , o processo passa a ter uma perda de eficiência e começa a apresentar características de coagulação química (NEYENS E BAEYENS, 2003).

Em razão das reações ocorridas, conforme variações de condições experimentais ao longo do tempo, o processo geralmente é dividido em duas etapas. Sendo a primeira extremamente rápida, com alta taxa de formação de $\bullet\text{OH}$ e por consequência também elevada

taxa de degradação de contaminantes. Nesta etapa consome-se a maior parte do H_2O_2 e do Fe^{+2} e degradam-se os contaminantes gerando subprodutos e intermediários (BURBANO, et al., 2005). Já a segunda etapa é a fase lenta de degradação, onde prevalece a presença do Fenton-like, baseado em reações bem mais lentas e com potencial de oxidação também inferior, o qual envolve as espécies Fe^{+3} e $\bullet HO_2$ (MALIK e SAHA, 2003).

2.4.5. pH

Para as reações Fenton em sistema homogêneo, o controle do pH é de fundamental importância, afim de não se acarretar perda de eficiência do processo, visto que a regeneração de Fe^{+2} , o potencial redutor do $\bullet OH$ e a decomposição do H_2O_2 são amplamente afetados pelo pH inicial da solução a ser tratada (MIRZAEI *et al.*, 2017). A partir de publicações na literatura científica acerca da aplicação do processo Fenton a diversos tipos de contaminantes, visualiza-se que para uma efetiva formação de $\bullet OH$ a partir das reações entre H_2O_2 e de Fe^{+2} , o pH do meio reacional deve se encontrar próximo a 3. Em pH ácido também ocorre uma regeneração de Fe^{+2} mais rápida através de reações do Fe^{+3} com o H_2O_2 .

Para valores de pH mais básicos que o ideal, acima de 5, prejudica-se a reação devido a menor solubilidade do Ferro, em razão da formação de hidróxidos ferrosos $Fe(OH)_2$ formado pela reação entre o Fe^{+2} e moléculas de hidróxido OH^- , vindo a precipitar. No caso de um pH muito ácido, abaixo de 2,5, ocorre a formação do complexo ferroso $[Fe^{+2}(H_2O)]^{+2}$ que reagem com o H_2O_2 de forma muito mais lenta que o Fe^{+2} (VELÁSQUEZ *et al.*, 2014).

Em meio básicos devido à presença de moléculas de OH^- e matriz composta por água, o H_2O_2 é passa a gerar H_2O e O_2 , ao invés de produzir o $\bullet OH$ como pode se observar nas reações dadas pelas Equações 2 e 3 a seguir (ZHANG *et al.*, 2005):



Em relação ao potencial redox do $\bullet OH$, há uma ampla variação conforme o pH do meio, chegando ao seu máximo, $E_0=2,8$ V, em pH próximo a zero, e diminuindo até $E_0=1,5$ V quando atinge um pH próximo a 14 (BADAWY *et al.*, 2006).

Além de interferir nos mecanismos de reação do H_2O_2 e do Fe^{+2} a fim de formar $\bullet\text{OH}$, e até mesmo a reatividade deste radical, o pH também é capaz de alterar a estrutura molecular da matéria orgânica a ser degradada, bem como a sua solubilidade, pois o pKa, no momento em que o pH do meio está baixo, tem-se uma forma a molécula do contaminante, porém conforme o pH torna-se maior que o pKa, ela passa a ser desprotonada (PÉREZ-ESTRADA *et al.*, 2005).

2.4.6. Temperatura

Com a aplicação de energia térmica ao processo Fenton em sistema homogêneo, ocorre uma melhora na taxa reacional entre Fe^{+2} e H_2O_2 para produção de $\bullet\text{OH}$, com o incremento de 10°C dobra a velocidade de degradação do H_2O_2 (HARTMANN *et al.*, 2010). Porém ao se elevar a temperatura da solução é possível que o processo seja prejudicado, em razão da conversão do H_2O_2 em O_2 e H_2O em temperaturas acima dos 40°C (GUO *et al.*, 2015).

Dessa forma, com a elevação da temperatura, é possível reduzir as dosagens de H_2O_2 e Fe^{+2} , juntamente com uma menor produção de lama precipitada e estima-se também uma possível melhora na remoção de DQO (ZHANG *et al.*, 2015).

2.4.7. Tempo de Reação

Geralmente com a aplicação do processo Fenton ocorre uma total ou elevada degradação dos contaminantes presentes na solução, porém não significa que necessariamente houve uma mineralização total ou até mesmo parcial desses contaminantes. Normalmente ocorre a formação de compostos intermediários de alta toxicidade a partir de parte do contaminante que é degradado. Com isto, torna-se imprescindível aplicar um maior tempo de reação junto a um monitoramento da formação e degradação de subprodutos a fim de buscar uma máxima mineralização e degradação de compostos tóxicos (LI *et al.*, 2015).

3. DESENVOLVIMENTO DO MODELO

3.1. REAÇÕES FENTON

Nas reações Fenton clássicas, a etapa inicial de geração de hidroxila e degradação de matéria orgânica ocorre em alta velocidade, em razão da elevada concentração de H_2O_2 e de catalisador Fe^{+2} , conforme pode ser visto na Reação 1 da Tabela 4 (DE LUNA *et al.*, 2013).

Os radicais ($\bullet\text{OH}$) são capazes de reagir com os íons de Ferro II (Fe^{+2}), vindo a prejudicar o processo conforme pode se observar na Reação 2 da Tabela 4. A partir dessa reação pode-se constatar teoricamente que a adição do catalizador (Fe^{+2}) em quantidades acima da estequiometria reacional é prejudicial ao processo.

Já para os íons de Ferro III (Fe^{+3}) que são gerados, existem dois caminhos a serem seguidos: O primeiro refere-se a sua reação com (H_2O_2) de $E_0 = 1,78 \text{ V}$, vindo a restaurar o (Fe^{+2}), e gerar o radical hidroperoxila, no qual potencial redox ($E_0 = 1,42 \text{ V}$) é inferior ao do radical ($\bullet\text{OH}$), ($E_0 = 2,8 \text{ V}$), como pode ser visto na Reação 3 da Tabela 4, também chamada Fenton-Like. Devido a estas característica torna-se uma etapa mais lenta de degradação da matéria orgânica presente (LUNA *et al.*, 2013).

Uma via secundária para o íon férrico (Fe^{+3}) é a sua reação com o do radical ($\bullet\text{HO}_2$) formado na reação anterior como se pode observar na Reação 4 da Tabela 4.

Da mesma forma que o excesso de catalizador (Fe^{+2}) é prejudicial a eficiência do processo Fenton, quantidades de (H_2O_2) acima da estequiometria reacional, podem causar perdas devido a reação deste reagente com os radicais ($\bullet\text{OH}$). Gerando como produtos água e ($\bullet\text{HO}_2$), como pode ser visto na Reação 5 da Tabela 4.

O resumo das constantes cinéticas de cada uma das reações Fenton citadas podem ser observadas na Tabela 3:

Tabela 3: Constantes reacionais dos processos Fenton.

| Constante Reacional | ($\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$) | Referências |
|---------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| k_1 | 76 | BURBANO <i>et al.</i> , 2005 |
| k_2 | $3,2 \times 10^8$ | KANG, <i>et al.</i> 2002 |
| k_3 | 1×10^{-2} | KANG, <i>et al.</i> 2002 |
| k_4 | $3,1 \times 10^5$ | KANG, <i>et al.</i> 2002 |
| k_5 | $2,7 \times 10^7$ | KANG, <i>et al.</i> 2002 |

Tabela 4: Reações Fenton clássicas e velocidades das reações.

| Nº | Reação | Velocidade específica de reação | Velocidades relativas das reações | Eq. |
|----|---|--|--|-----|
| 1 | $Fe^{2+} + H_2O_2 \xrightarrow{k_1} Fe^{3+} + OH^- + \bullet OH$ | $-r_{H_2O_2,1} = k_1 C_{Fe^{2+}} C_{H_2O_2}$ | $\frac{r_{H_2O_2,1}}{-1} = \frac{r_{Fe^{2+},1}}{-1} = \frac{r_{Fe^{3+},1}}{1} = \frac{r_{OH^-,1}}{1}$ $= \frac{r_{OH^\bullet,1}}{1}$ | (4) |
| 2 | $Fe^{2+} + \bullet OH \xrightarrow{k_2} Fe^{3+} + OH^-$ | $-r_{OH^\bullet,2} = k_2 C_{Fe^{2+}} C_{OH^\bullet}$ | $\frac{r_{OH^\bullet,2}}{-1} = \frac{r_{Fe^{2+},2}}{-1} = \frac{r_{Fe^{3+},2}}{1} = \frac{r_{OH^-,2}}{1}$ | (5) |
| 3 | $H_2O_2 + Fe^{3+} \xrightarrow{k_3} Fe^{2+} + \bullet HO_2 + H^+$ | $-r_{H_2O_2,3} = k_3 C_{H_2O_2} C_{Fe^{3+}}$ | $\frac{r_{H_2O_2,3}}{-1} = \frac{r_{Fe^{3+},3}}{-1} = \frac{r_{Fe^{2+},3}}{1} = \frac{r_{HO_2^\bullet,3}}{1}$ $= \frac{r_{H^+,3}}{1}$ | (6) |
| 4 | $\bullet HO_2 + Fe^{3+} \xrightarrow{k_4} O_2 + Fe^{2+} + H^+$ | $-r_{HO_2^\bullet,4} = k_4 C_{HO_2^\bullet} C_{Fe^{3+}}$ | $\frac{r_{HO_2^\bullet,4}}{-1} = \frac{r_{Fe^{3+},4}}{-1} = \frac{r_{Fe^{2+},4}}{1} = \frac{r_{H^+,4}}{1}$ | (7) |
| 5 | $H_2O_2 + \bullet OH \xrightarrow{k_5} \bullet HO_2 + \bullet HO_2$ | $-r_{H_2O_2,5} = k_5 C_{H_2O_2} C_{OH^\bullet}$ | $\frac{r_{H_2O_2,5}}{-1} = \frac{r_{OH^\bullet,5}}{-1} = \frac{r_{HO_2^\bullet,5}}{1}$ | (8) |

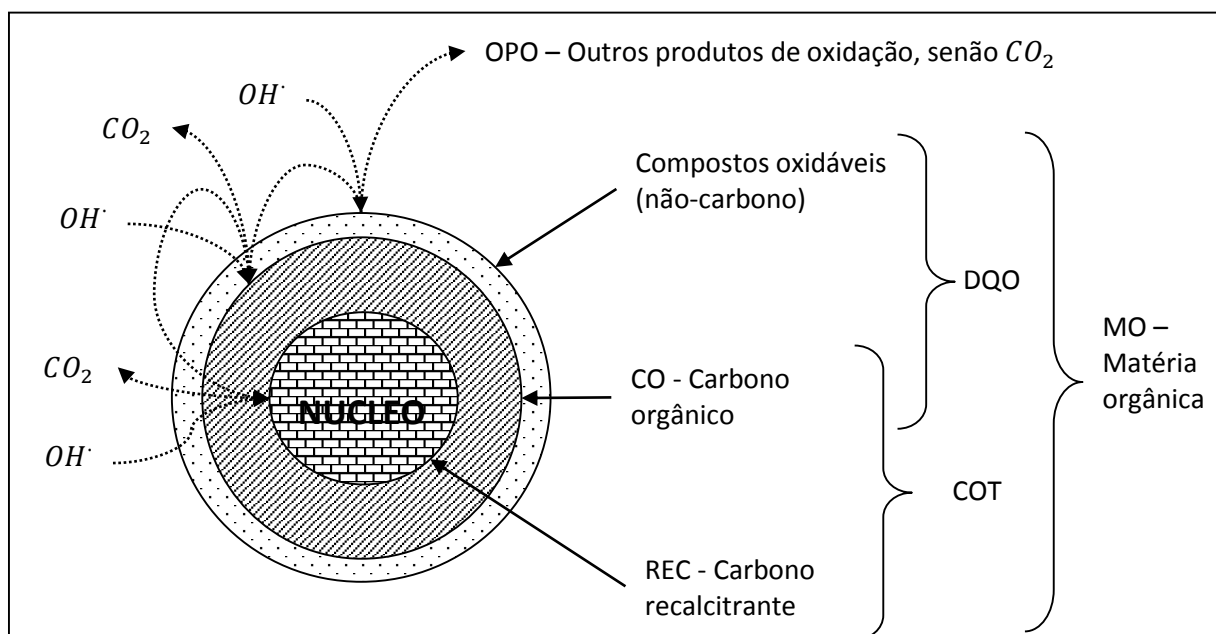
3.2. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO

O mecanismo de reação proposto neste trabalho, considera 3 reações consecutivas da matéria orgânica (MO) de degradação utilizando o radical hidroxila ($\bullet OH$). Primeiramente a MO original gera produtos inorgânicos de oxidação (OPO), liberando carbono orgânico (CO). A oxidação do carbono (CO) gera CO_2 , mantendo uma parcela de carbono refratário/recalcitrante (REC), cuja oxidação também gera CO_2 . A ilustração da Figura 3 apresenta uma analogia com um modelo de núcleo.

O mecanismo infere que a matéria orgânica é constituída externamente por uma parte inorgânica e internamente por uma parte orgânica. Assim o processo de remoção de DQO refere-se a interação de hidroxilas com a parte inorgânica gerando o carbono orgânico (CO) e outros produtos de oxidação (OPO). O carbono orgânico (CO) é oxidado posteriormente para liberação de compostos recalcitrantes (REC) e CO_2 . Os REC também podem se oxidar, formando CO_2 .

Os OPO também podem ser definidos como a quantidade de oxigênio utilizada na geração de outros produtos de oxidação, além do CO_2 . Ou então como a quantidade de oxigênio utilizada para oxidação da matéria orgânica, excetuando à utilizada na oxidação do carbono.

Figura 3: Esquema de reação apresentado como analogia com o modelo de núcleo, com interpretação acerca do mecanismo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As reações de oxidação podem ser conferidas na Tabela 5.

Tabela 5: Reações de oxidação e velocidades de reação.

| Nº | Detalhes | Constante cinética | Eq. |
|----|---|--------------------|------|
| 6 | <p>Reação: $MO + 2(1 - \nu_{CO}) OH^\cdot \rightarrow \nu_{CO} CO + (1 - \nu_{CO}) OPO$</p> <p>Velocidade específica da reação: $-r_{MO,6} = k_6 C_{MO}$</p> <p>Velocidades relativas: $\frac{r_{MO,6}}{-1} = \frac{r_{OH,6}}{-2(1 - \nu_{CO})} = \frac{r_{CO,6}}{\nu_{CO}}$</p> <p>Onde: $\nu_{CO} = \frac{C_{COT,0}}{C_{MO,0}}$</p> | $k_6 (s^{-1})$ | (9) |
| 7 | <p>Reação: $CO + 2(1 - \nu_{REC}) OH^\cdot \rightarrow \nu_{REC} REC + (1 - \nu_{REC}) CO_2$</p> <p>Velocidade específica da reação: $-r_{CO,7} = k_7 C_{CO}$</p> <p>Velocidades relativas: $\frac{r_{CO,7}}{-1} = \frac{r_{OH,7}}{-2(1 - \nu_{REC})} = \frac{r_{REC,7}}{\nu_{REC}} = \frac{r_{CO_2,7}}{1 - \nu_{REC}}$</p> <p>Onde: $\nu_{REC} = \frac{C_{MO,0} - C_{DQO,0}}{C_{COT,0}}$</p> | $k_7 (s^{-1})$ | (10) |
| 8 | <p>Reação: $REC + 2 OH^\cdot \rightarrow CO_2$</p> <p>Velocidade específica da reação: $-r_{REC,8} = k_8 C_{REC}$</p> <p>Velocidades relativas: $\frac{r_{REC,8}}{-1} = \frac{r_{OH,8}}{-2} = \frac{r_{CO_2,8}}{1}$</p> | $k_8 (s^{-1})$ | (11) |

Na Tabela 5, ν_{CO} e ν_{REC} são os coeficientes estequiométricos de formação de CO e REC. Eles estabelecem a relação entre a quantidade do composto formado em relação ao consumo do reagente, ambas expressas em mol de O₂ necessário para a completa oxidação, ou seja, mol O₂ CO/mol O₂ MO e mol O₂ REC/mol O₂ CO. Note que o número 2 no coeficiente

estequiométrico de utilização de radical hidroxila estabelece que são necessários 2 mol OH[·]/mol O₂. Estes coeficientes estequiométricos, podem ser interpretados em termos de COT e DQO, de onde foi estabelecida a relação apresentada na Tabela 5.

3.3. RELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS DE OXIDAÇÃO COM COT E DQO

O carbono orgânico na água e nas águas residuais é composto por uma variedade de compostos orgânicos em vários estados de oxidação. Alguns destes compostos de carbono podem ser oxidados através de processos biológicos e/ou químicos. Assim, a mensuração da matéria orgânica é dada pela demanda bioquímica de oxigênio (DBO)/carbono orgânico assimilável (COA) e pela demanda química de oxigênio (DQO).

O carbono orgânico total (COT) é uma expressão mais conveniente e direta do conteúdo orgânico total do que o DBO, CAO ou DQO, mas não fornece o mesmo tipo de informação (APHA, 2005).

A demanda química de oxigênio (DQO) é definida como a quantidade de um oxidante especificado que reage com a amostra sob condições controladas. A quantidade de oxidante consumida é expressa em termos de equivalência de oxigênio. Ambos os componentes orgânicos e inorgânicos de uma amostra estão sujeitos a oxidação (APHA, 2005).

Ao contrário do DBO ou DQO, o COT é independente do estado de oxidação da matéria orgânica e não mede outros elementos organicamente ligados, como nitrogênio e hidrogênio, e inorgânicos que podem contribuir para a demanda de oxigênio medida por DBO e DQO (APHA, 2005).

Os métodos e instrumentos utilizados na mensuração do COT analisam frações de carbono total (TC) e medem COT por duas ou mais determinações. Essas frações de carbono total são definidas na Tabela 6:

Tabela 6: Tipos de frações de carbono que também são analisados na mensuração de COT e suas definições.

| Frações de Carbono | Definições |
|------------------------------|--|
| Carbono Inorgânico | Carbonato (CO ₃) ⁻² , o bicarbonato (HCO ₃) ⁻ e o CO ₂ dissolvido |
| Carbono Orgânico Total (COT) | Todos os átomos de carbono covalentemente ligados em moléculas orgânicas |

| | |
|-----------------------------------|---|
| Carbono Orgânico Dissolvido (COD) | Fração de COT que passa através de um filtro de diâmetro de poro de 0,45 µm |
| Carbono Orgânico Suspenso | Também chamado de carbono orgânico particulado, é a fração de COT retida por um Filtro de 0,45 µm |
| Carbono Orgânico Volátil | Denominado também de carbono orgânico volátil, é a fração de COT removida de uma solução aquosa por remoção de gás em condições específicas |
| Carbono Orgânico Fixo | Fração de COT não removida por gás |

Fonte: Adaptado de APHA 2005.

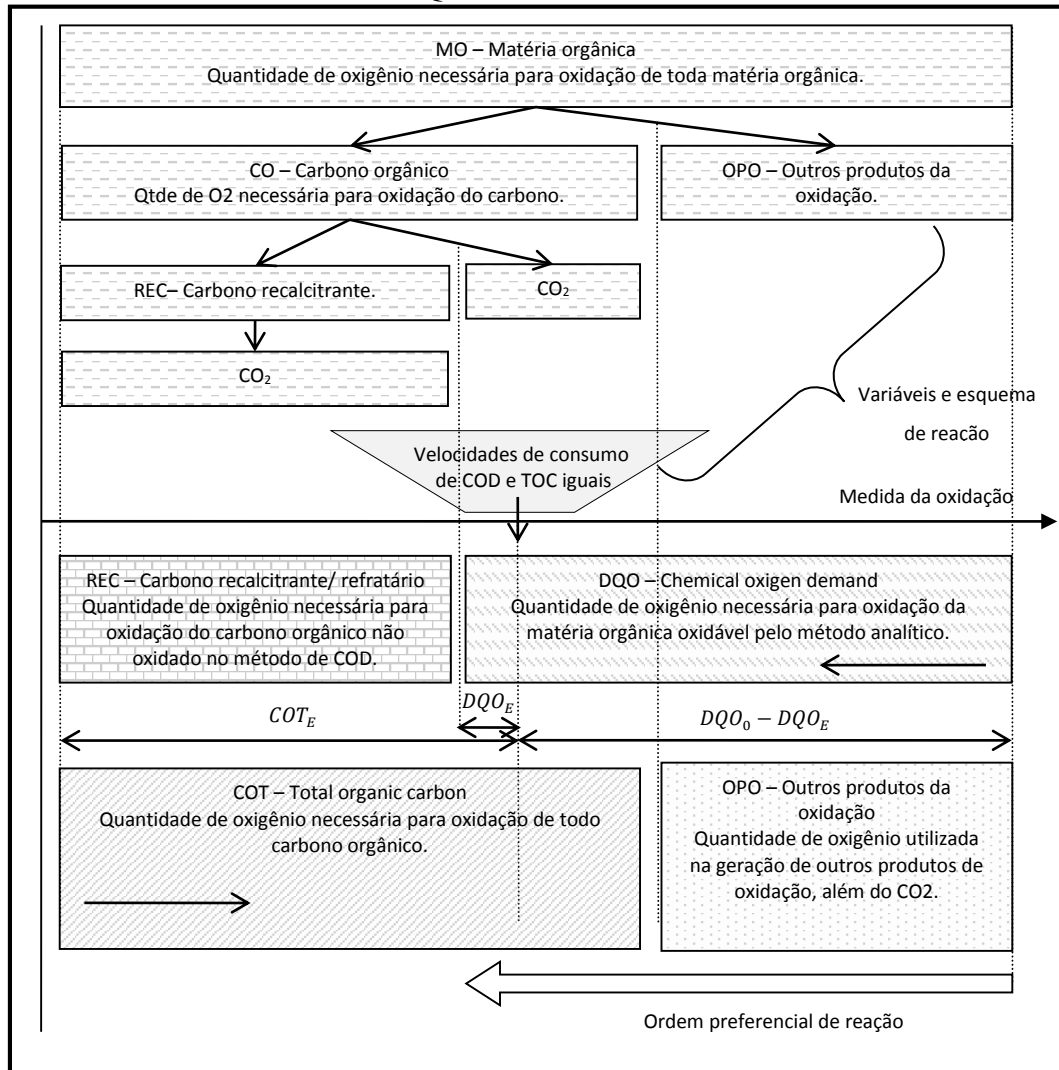
Para entender melhor a o mecanismo de degradação da matéria orgânica proposto, a Figura 4 apresenta o esquema de reação e a relação das variáveis com COT e DQO.

Uma questão especialmente importante diz respeito a determinação da quantidade inicial de matéria orgânica (MO) a ser considerada como condição inicial. Como apresentado na Figura 3, inicialmente há a oxidação da parte inorgânica, a qual não influencia na variação do COT, apenas do DQO. Posteriormente há a degradação de DQO e de COT simultaneamente. Como último passo, ocorre apenas a variação de COT é referente aos compostos refratários, que não são mensurados como DQO.

Denominamos as concentrações onde as velocidades de consumo de COT e DQO são iguais, como $C_{COD,E}$ e $C_{TOC,E}$. Para um reator em batelada, a velocidade pode ser medida pela diferencial da concentração pelo tempo, conforme apresentado na Eq (12).

$$C_{COD,E} \leftarrow \boxed{r_{COD} = \frac{dC_{COD}}{dt}} = \boxed{r_{TOC} = \frac{dC_{TOC}}{dt}} \rightarrow C_{TOC,E} \quad (12)$$

Figura 4: Esquema de reação para a degradação da matéria orgânica e relação entre as variáveis com COT e DQO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Interpretando este ponto de velocidades iguais, conforme o mecanismo apresentado, nas condições iniciais teremos o seguinte:

$$C_{MO,0} = C_{COT,E} + (C_{DQO,0} - C_{DQO,E}) \quad \text{Eq. (13)}$$

A partir de um balanço material para as variáveis MO, CO, REC e sua relação com o COT e DQO, podemos provar que as relações estabelecidas abaixo podem permitir a avaliação do COT e DQO com as concentração de MO, CO, REC durante a reação.

$$C_{DQO} = \frac{C_{DQO,0}}{C_{MO,0}} C_{MO} + \left(1 + \frac{C_{DQO,0}}{C_{COT,0}} - \frac{C_{MO,0}}{C_{COT,0}}\right) C_{OC} \quad \text{Eq. (14)}$$

$$C_{COT} = C_{REC} + C_{OC} + \frac{C_{COT,0}}{C_{MO,0}} C_{MO} \quad \text{Eq. (15)}$$

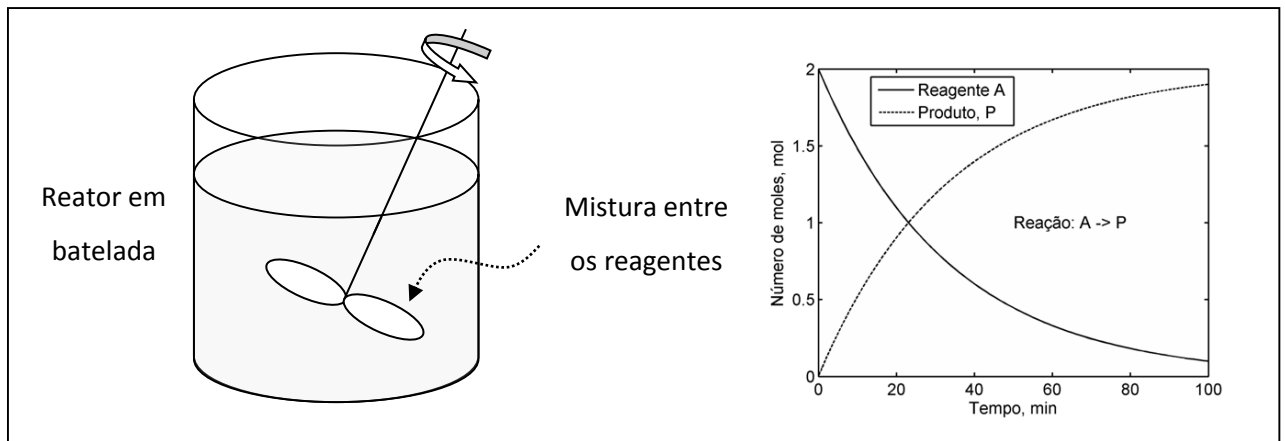
3.4. REATOR EM BATELADA E TAXAS LÍQUIDAS DE REAÇÃO

A partir de um balanço material em um reator operando em batelada com mistura perfeita, obtemos a relação da Eq. (22) para uma espécie j qualquer. Este modelo apresenta a variação da concentração em função do tempo e depende da velocidade líquida de reação, conforme esquema da Figura 5.

$$\frac{d}{dt} C_j = r_j \quad \text{Eq. (16)}$$

Onde: C_j é a concentração do composto j no sistema, t é tempo e r_j é a velocidade líquida de reação do composto j qualquer.

Figura 5: Representação de um reator em batelada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para um mecanismo estruturado de reação, como proposto neste trabalho, a Tabela 7 apresenta para cada espécie envolvida, a velocidade líquida em função das velocidades em cada uma das reações consideradas.

Tabela 7: Velocidades líquidas das reações para as espécies consideradas no modelo.

| j | Espécie | Velocidade líquida de reação | Eq. |
|-------------------------------|-----------------------|---|------|
| Fe ²⁺ | Ferro II | $r_{Fe^{2+}} = r_{Fe^{2+},1} + r_{Fe^{2+},2} + r_{Fe^{2+},3} + r_{Fe^{2+},4}$ | (17) |
| H ₂ O ₂ | Peróxido | $r_{H_2O_2} = r_{H_2O_2,1} + r_{H_2O_2,3} + r_{H_2O_2,5}$ | (18) |
| Fe ³⁺ | Ferro III | $r_{Fe^{3+}} = r_{Fe^{3+},1} + r_{Fe^{3+},2} + r_{Fe^{3+},3} + r_{Fe^{3+},4}$ | (19) |
| OH • | Radical hidroxila | $r_{OH\cdot} = r_{OH\cdot,1} + r_{OH\cdot,2} + r_{OH\cdot,5} + r_{OH\cdot,6} + r_{OH\cdot,7} + r_{OH\cdot,8}$ | (20) |
| H ₂ O • | Radical hidroperoxila | $r_{H_2O\cdot} = r_{H_2O\cdot,3} + r_{H_2O\cdot,4} + r_{H_2O\cdot,5}$ | (21) |
| MO | Matéria orgânica | $r_{MO} = r_{MO,6}$ | (22) |
| CO | Carbono orgânico | $r_{OC} = r_{CO,6} + r_{OC,7}$ | (23) |
| REC | Carbono recalcitrante | $r_{REC} = r_{REC,7} + r_{REC,8}$ | (24) |

4. METODOLOGIA

4.1. DADOS EXPERIMENTAIS

O trabalho realizado baseou-se em dissertações, teses e artigos, nos quais contavam dados experimentais em relação ao processo Fenton, ocorridos em sistema batelada. Porém o qual melhor se adequou a forma de abranger o processo no presente trabalho, foi o artigo “The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes”, de autores: Daphne Hermosilla, Manuel Cortijo e C.P. Huang.

O trabalho de Hermosilla *et al.*, (2009) apresenta o comportamento de diversas variáveis em função do tempo para o processo Fenton, tendo assim curvas da concentração de H₂O₂, Fe²⁺, Fe³⁺, DQO e COT para ajuste simultâneo.

Os dados experimentais de concentrações de Fe⁺², Fe⁺³, H₂O₂, COT e DQO ao longo de 60 minutos de reação para o processo Fenton, foram extraídos com auxílio do programa Pega Ponto 1.0.

4.2. OBTENÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES/CONDIÇÕES INICIAIS E DE MATÉRIA ORGÂNICA

As condições iniciais de concentração dos compostos envolvidos nas reações Fenton são bem conhecidos nos trabalhos acadêmicos, sendo diretamente obtidas das variáveis monitoradas, conforme representado na Eq. (25). Entretanto a concentração das espécies consideradas no modelo de oxidação proposto, principalmente matéria orgânica (MO), não é óbvia.

$$\begin{aligned} C_{Fe^{2+}}(t = 0) = C_{Fe^{2+},0}; \quad C_{H_2O_2}(t = 0) = C_{H_2O_2,0}; \quad C_{Fe^{3+}}(t = 0) = \\ 0; \quad C_{OH^\circ}(t = 0) = 0; \quad C_{HO_2^\circ}(t = 0) = 0; \end{aligned} \quad (25)$$

Conforme desenvolvimento do modelo, a condição inicial do esquema reacional proposto considera que na condição inicial temos, para as matérias envolvidas no mecanismo de oxidação:

$$C_{MO}(t = 0) = C_{MO,0}; \quad C_{OC}(t = 0) = 0; \quad C_{REC}(t = 0) = 0 \quad (26)$$

A dificuldade reside no fato de que estas espécies não são diretamente medidas nos sistemas reacionais. A representação esquemática da Figura 4 estabelece uma relação entre a concentração inicial de matéria orgânica com COT e DQO, conforme Eq. (15)

Para o cálculo da concentração inicial de matéria orgânica (MO), necessitamos conhecer a concentração de COT e DQO na qual a velocidade de consumo de COT e DQO são iguais, conforme Eq (13).

A velocidade transformação de COT e DQO (espécie j) para cada ponto experimental ($i = 0 \dots n$ pontos experimentais) foi avaliada por diferenças finitas, conforme Eq. (27).

$$\begin{aligned} (r_j)_i = \left(\frac{dc_j}{dt} \right)_i \cong \\ \left\{ \begin{array}{l} \frac{(c_j)_{i+1} - (c_j)_i}{(t)_{i+1} - (t)_i} \text{ para } i = 0 \text{ (diferenças finitas para frente)} \\ \frac{(c_j)_{i+1} - (c_j)_i}{(t)_{i+1} - (t)_i} + \frac{(c_j)_i - (c_j)_{i-1}}{(t)_i - (t)_{i-1}}}{2} \text{ para } i = 1 \dots n - 1 \text{ (diferenças finitas centrais)} \\ \frac{(c_j)_i - (c_j)_{i-1}}{(t)_i - (t)_{i-1}} \text{ para } i = n \text{ (diferenças finitas para trás)} \end{array} \right. \quad (27) \end{aligned}$$

Para a corrida experimental a ser analisada foi identificado o ponto $i = cf$ a partir do qual a diferença entre as velocidades de transformação de DQO e COT mudava de sinal. Nos

processos oxidativos avançados, inicialmente há uma maior velocidade de diminuição de DQO em função do consumo das espécies mais disponíveis, que são englobados nestes parâmetro. Com o passar do tempo aumenta a disponibilidade de carbono refratário (e em consequência sua velocidade de consumo) em detrimento das espécies mais disponíveis, as quais já foram degradadas. O carbono refratário é medido/considerado no parâmetro COT e não em DQO. O ponto *cf* é identificado portando como:

$$cf = i \text{ a partir do qual } (-r_{DQO})_i - (-r_{COT})_i \text{ passa a ser menor que } 0 \quad (28)$$

Identificado este ponto, as concentrações $C_{DQO,E}$ e $C_{COT,E}$ foram obtidas por interpolação linear, possibilitando o cálculo de $C_{MO,0}$ com o uso da Eq. (13).

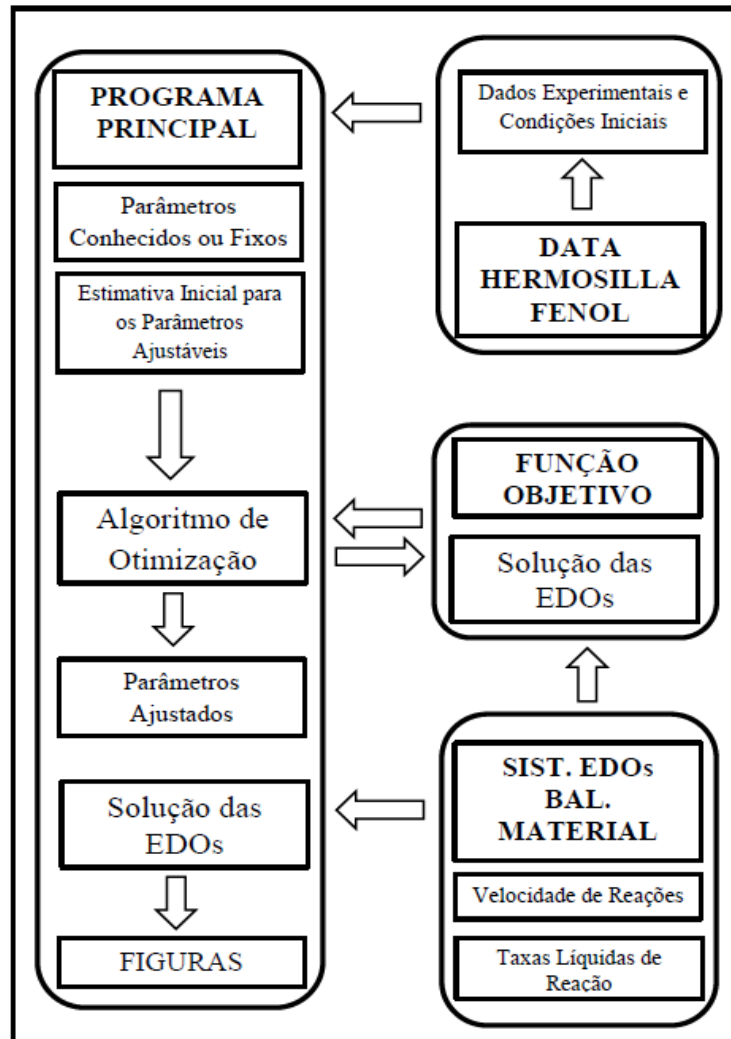
4.3. IMPLEMENTAÇÃO NUMÉRICA DO MODELO E AJUSTE NÃO-LINEAR DOS PARÂMETROS

A implementação do modelo utilizando reações Fenton clássicas e reações de oxidação (envolvendo a MO, o CO e o REC) foram solucionadas por aplicação no modelo de balanço material no reator em batelada. As soluções requerem a definição para as constantes reacionais e solução de um sistema de Equações Diferenciais Ordinárias (EDOs). A partir da solução das variáveis de oxidação, são obtidos dados de COT e DQO por relações diretas entre as variáveis.

Na proposta do modelo deste trabalho, entretanto, algumas das constantes cinéticas, k_6 , k_7 e k_8 não são conhecidas e precisam ser obtidas a partir de alguma técnica de ajuste não-linear dos parâmetros.

A implementação contou com o subdivisão de todas as etapas em 4 arquivos sendo, um deles principal e os três últimos salvos em formato de função: 1º) “Principal”; 2º) “Data Hermosilla Fenol”; 3º) “Função Objetivo”; e 4º) “Sist. EDOs Bal. Material” e estes ainda se subdividem em outras etapas contendo funções específicas como pode se observar na Figura 6, juntamente com o caminho percorrido pelo algoritmo.

Figura 6: Organograma simplificado das etapas percorridas pelo modelo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.1. Estrutura principal do algoritmo (“Principal”)

O programa inicia-se com o arquivo de controle ou de chamada, denominado Principal, o qual convoca as demais partes do algoritmo, como os dados experimentais, fazendo as devidas conversões de concentrações mássicas para concentrações molares, condições iniciais do sistema (incluindo o cálculo da concentração de MO inicial), os parâmetros fixos e ajustáveis (constantes reacionais k_j das reações Fenton e de oxidação), onde inserem-se os resultados obtidos do mecanismo de otimização dos parâmetros ajustáveis, chamam-se as solução dos Sistemas de EDOs e plotam-se os resultados em função dos dados experimentais e da modelagem ao longo do tempo.

4.2.2. Função dos dados experimentais e condições iniciais (“DataHermosillaFenol”)

A função “Data HermosillaFenol” é onde consta as: concentrações iniciais do processo (CI), dados experimentais (M) em unidades mássicas (mg L^{-1}) da variação de: Fe^{+2} , Fe^{+3} , H_2O_2 , DQO e COT ao longo do tempo, além da determinação da concentração inicial de MO deforma indireta a partir de “cf” e da interpolação da taxa de decaimento entre COT e DQO.

4.2.3. Função objetivo (“Func_Obj”)

A Função Objetivo é parte essencial do modelo para a obtenção dos parâmetros ajustáveis, através do processo de otimização associado a resolução do sistema de EDOs presente no algoritmo. Nela implementam-se os dados experimentais e modelados de DQO, COT e H_2O_2 e busca-se relaciona-los de forma que a diferença entre os dados experimentais e aqueles preditos pelo modelo possa ser mínima.

4.2.4. Função sistema de EDOs do balanço material (“SistEDOs_Bal_Material”)

No arquivo “SistEDOs_Bal_Material”, chamam-se parâmetros do arquivo Principal como o coeficiente estequiométrico de geração de REC e CO, expõem-se as velocidades de reação e taxas líquidas de reação para cada componente, totalizando oito variáveis para compor o sistema de EDOs. Além disso, este arquivo também interage como parte da Função Objetivo, pois para se calcular a diferença entre o valor experimental e o do modelo, o mesmo precisa ser solucionado. A cada nova estimativa para os parâmetros, o algoritmo de otimização utilizado necessita solucionar o sistema de EDOs, visando obter o valor dos parâmetros ajustáveis que minimizam a função objetivo.

Devido ao processo de otimização estas etapas são interligadas em processo de looping, sendo o programa executado até o momento em que sejam determinados os parâmetros ajustáveis que venham a atender as opções impostas nas opções de ajustes de otimização.

4.2.5. Solução do sistema de Equações Diferenciais

Para resolver o sistema de equações diferenciais ordinárias presentes no algoritmo “Sist. EDOs Bal. Material, utilizou-se o método “ode15s” interno do programa Matlab 7.10.0 (R2010a).

O método numérico “ode15s” é capaz de resolver EDOs de primeira ordem por mecanismo de passos múltiplos aplicado a problemas de alta complexidade com métodos de ordem variável baseadas nas fórmulas de diferenciação numérica (NDFs). É geralmente utilizado em casos onde o comando “ode 45” não é capaz de solucionar ou apresenta pouca eficácia. Os métodos de passo simples são os que utilizam dados referente a um ponto único para obter os resultados do ponto seguinte. Já os de passos múltiplos recorrem a dados de diversos pontos a fim de obter os valores do ponto posterior. Como cada problemas a ser resolvido possui características específicas, de forma prática sugere-se iniciar aplicando o método ode 45 e seguir por meio de tentativas utilizando os demais, até o momento em que encontra-se o que resolve a EDO de forma mais adequada (THE MATHWORKS, INC; 2010).

No arquivo principal, dispõem-se as configurações para a resolução dos sistemas de EDOs inseridas no comando “odeset” e armazenados em EDOoptions, as opções para o algoritmo de otimização são inseridas pelo comando “optimset” e armazenadas em LSQoptions.

No comando “odeset”, aplicaram-se opções de tolerância relativa de erro de escalar de 10^{-12} , definido pela opção “RelTol”, a qual tolerância é uma medida do erro em relação ao tamanho de cada componente de solução. Ele controla o número de dígitos corretos em todos os componentes da solução, exceto aqueles menores que os limites AbsTol (i). A tolerância de erro absoluto de vetor de 10^{-12} , foi definido pela opção “AbsTol”, onde determina-se a precisão quando a solução se aproxima de zero. A opção “NormControl” foi definida como ativa, a qual solicita que os solucionadores controlem o erro em cada etapa de integração com a norma $erro \leq \max[(Rel\ tol)(norma(y), AbsTol)]$. Ainda há o comando “NonNegative”, o qual impede a geração de valores negativos para as soluções das EDOs, visto que estes não apresentam significado físico.

4.2.6. Método de Otimização

Para a implementação do método de otimização dos parâmetros ajustáveis, interligou-se comandos de chamada e execução do arquivo Principal com a Função Objetivo e o Sistema de EDOs do Balanço Material.

Inicialmente aplicaram-se valores estimados para os parâmetros das constantes reacionais de MO, CO e REC, buscando por minimização da função objetivo, uma maior aproximação entre os resultados dos parâmetros preditos pelo modelo e os resultados experimentais.

A Função objetivo a ser minimizada é apresentada na equação 23, presente no Anexo C: Algoritmo Função Objetivo.

$$F_{Obj} = \sum_{i=1}^n \left\{ \sum_{j=Fe^{2+}, Fe^{3+}, H_2O_2, DQO, COT} \left[100 \frac{(C_j)_{i,Exp} - (C_j)_{i,Mod}}{(C_j)_{i,Exp}} \right]^2 \right\} \quad \text{Eq. (23)}$$

A minimização da função objetivo se dá pelo comando “lsqnonlin”, o qual resolve problemas de mínimos quadrados não-lineares, incluindo problemas de ajuste de dados não-lineares. Esta função é dependente dos parâmetros a serem ajustados (k_6, k_7 e k_8) e utiliza o arquivo Função Objetivo. “lsqnonlin” permite selecionar opções e comandos em EDOoptions e LSQoptions.

A função objetivo dos mínimos quadrados é utilizada internamente pelo algoritmo “Trust-region-reflective optimization algorithm” descrito por Coleman and Li (1996).

Como medida da qualidade do ajuste de cada curva, o coeficiente de determinação (R^2) foi utilizado:

$$R^2 = 1 - \frac{RSS_{mod}}{SS_{exp}} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n [(C_j)_{mod} - (C_j)_{exp}]^2}{\sum_{i=1}^n [(C_j)_{exp} - \overline{(C_j)_{exp}}]^2}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

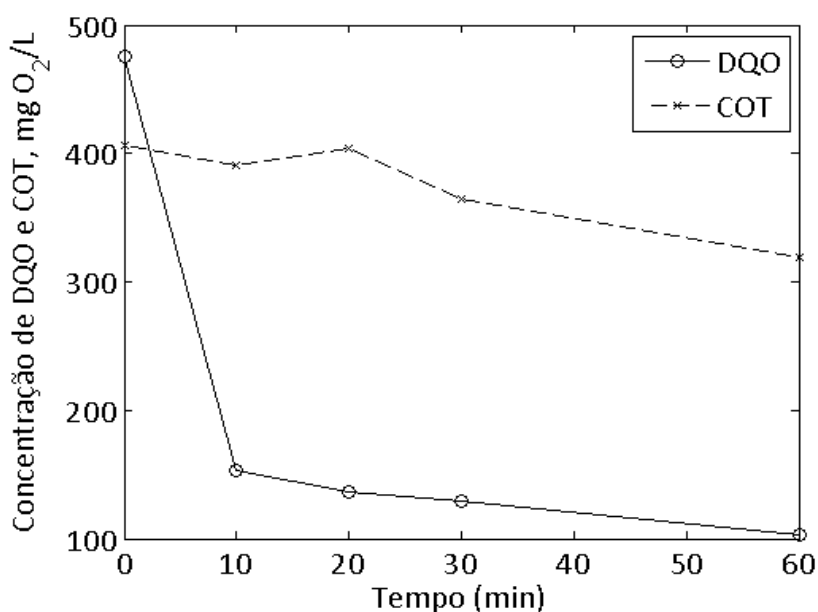
5.1. DADOS EXPERIMENTAIS E VARIÁVEIS DO MODELO

Os dados experimentais obtidos por Hermosilla *et al.* (2009) foram utilizados para ajuste não-linear dos dados acerca do comportamento da concentrações das espécies envolvidas nas reações para o processo Fenton.

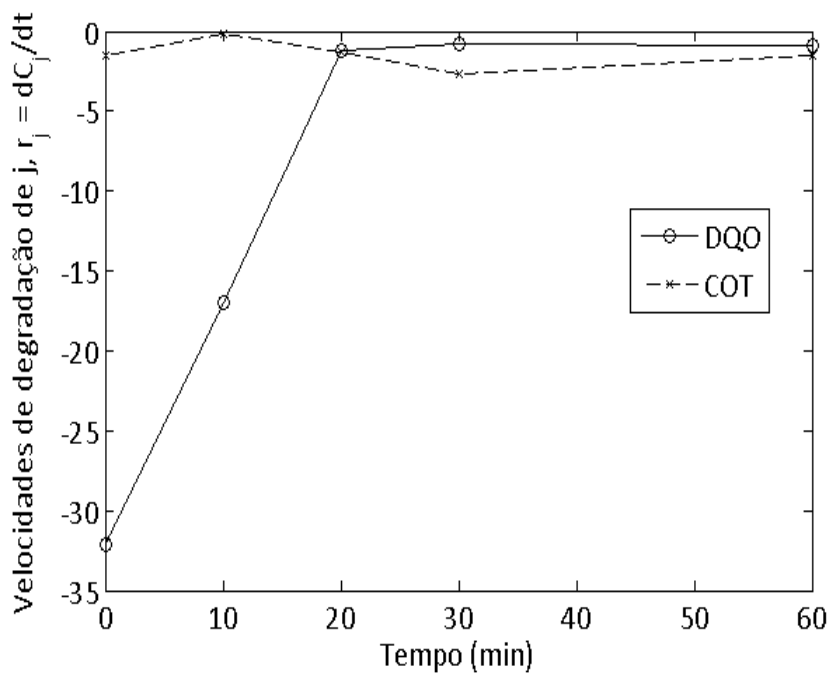
Os dados experimentais acerca das concentrações de Fe^{+2} , Fe^{+3} e H_2O_2 , foram transformados para base molar (molL^{-1}) e utilizados diretamente para comparação com os dados experimentais obtidos.

A variação de DQO e COT ao longo do tempo foram extremamente úteis, não só para a determinação das condições iniciais do processo Fenton, ajuste de parâmetros e aferição do modelo, como também para a determinação da MO_0 presente em solução através dos dados de taxas remoção de DQO e COT. O processo de interseção dessas taxas descrito no tópico “3.3 RELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS DE OXIDAÇÃO COM COT E DQO”, o qual é utilizado para determinar a MO_0 pode ser observado através das Figuras 7.

Figura 7: (a) Concentração de COT e DQO em função do tempo; (b) velocidade de remoção de DQO e COT ao longo do tempo. Dados experimentais obtidos em Hermosilla *et al* (2009).



(a)



(b)

As condições iniciais para os dados obtidos são as seguintes: temperatura de 25°C, pH= 3,0, concentração de Fe²⁺ de 0.8mM, concentração de H₂O₂ de 30mM. A concentração inicial de DQO é de 475 mg O₂ L⁻¹. Percebe-se uma remoção de 78,4%, ou uma concentração final de 102,72 mg O₂ L⁻¹ para o DQO. Para o COT a remoção é de 21,7%, ou uma concentração final de 319 mg O₂ L⁻¹ (Ver Figura 7 (a)).

A partir da Figura 7(a) percebe-se decaimento de DQO e COT, porém só torna-se evidente o momento onde as taxas de decaimento dessas parâmetros se igualam ao observar a Figura 7 (b), sendo este momento próximo aos 20 minutos do início da reação.

A Figura 7 (b) representa as taxas de decaimento de COT e DQO para determinação do ponto a partir do qual as velocidades se igualam, conforme comentado anteriormente. Por meio de interpolação linear, determinou-se as concentrações de COT e DQO correspondentes:

$$C_{COT,E} = 403.4 \text{ mg O}_2/L; \quad C_{DQO,E} = 136.6 \text{ mg O}_2/L$$

A partir destes resultados, obteve-se a concentração de matéria orgânica inicial de:

$$C_{MO,0} = 741.8 \text{ mg O}_2/L$$

Os demais dados experimentais serão apresentados juntamente com as curvas ajustas na seção posterior e estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Resumo dos dados de DQO, COT, Fe⁺², Fe⁺³ e H₂O₂ em concentrações mássicas ao longo do tempo.

| Tempo (min) | DQO (mgO ₂ /L) | COT (mg O ₂ /L) | [Fe ⁺²] (mg/L) | [Fe ⁺³] (mg/L) | [H ₂ O ₂] (mg/L) |
|-------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---|
| 0 | 475,00 | 406,15 | 45,089 | 4,955 | 1000,00 |
| 10 | 153,68 | 391,03 | 1,607 | 49,443 | 302,37 |
| 20 | 136,42 | 402,95 | 1,071 | 49,767 | 225,30 |
| 30 | 129,85 | 365,63 | 0,893 | 49,551 | 207,51 |
| 60 | 102,72 | 319,04 | 0,625 | 49,336 | 160,08 |

Fonte: Adaptado de HERMOSILLA *et al.*, 2009

5.2. AJUSTES DO MODELO CINÉTICO

Com base nos dados experimentais foi implementado o algoritmo para a obtenção dos parâmetros cinéticos do processo de oxidação. A estrutura de programação, conforme apresentado na Figura 6, consiste em uma estrutura principal que depende de diversas funções:

- Estrutura principal (“Principal”) – Anexo A;
- Função dos dados experimentais e condições iniciais (“DataHermosillaFenol”) – Anexo B;
- Função objetivo (“Func_Obj”) – Anexo C;
- Função sistema de EDOs do balanço material (“SistEDOs_Bal_Material”) – Anexo D.

Foi inserida uma estimativa inicial para os parâmetros ajustáveis do algoritmo a partir de trabalho de sucessivas simulações para encontrar a ordem de grandeza dos parâmetros.

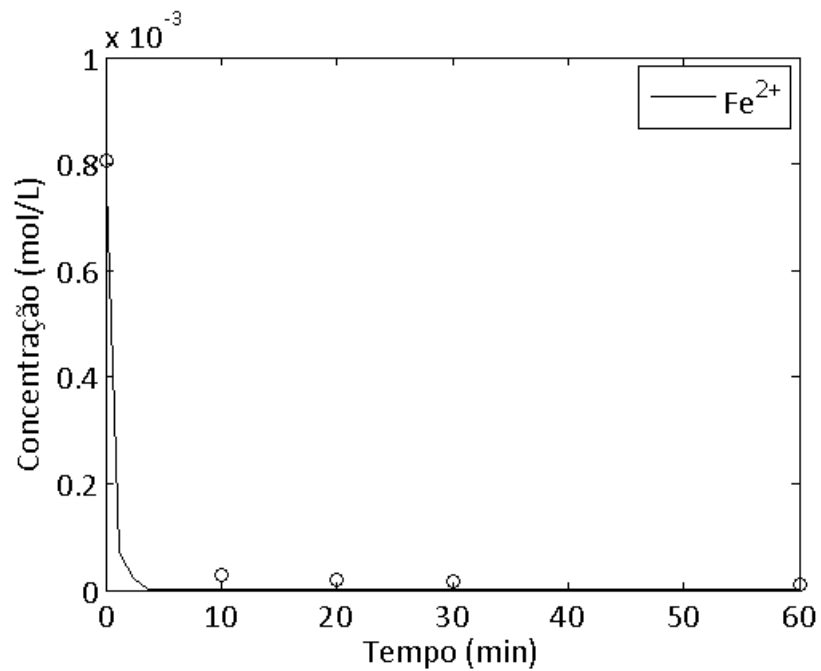
Os valores dos parâmetros que minimizaram o valor da função objetivo estão especificados na Tabela 9.

Tabela 9: Valores das constantes cinéticas que minimizam a função objetivo dos mínimos quadrados.

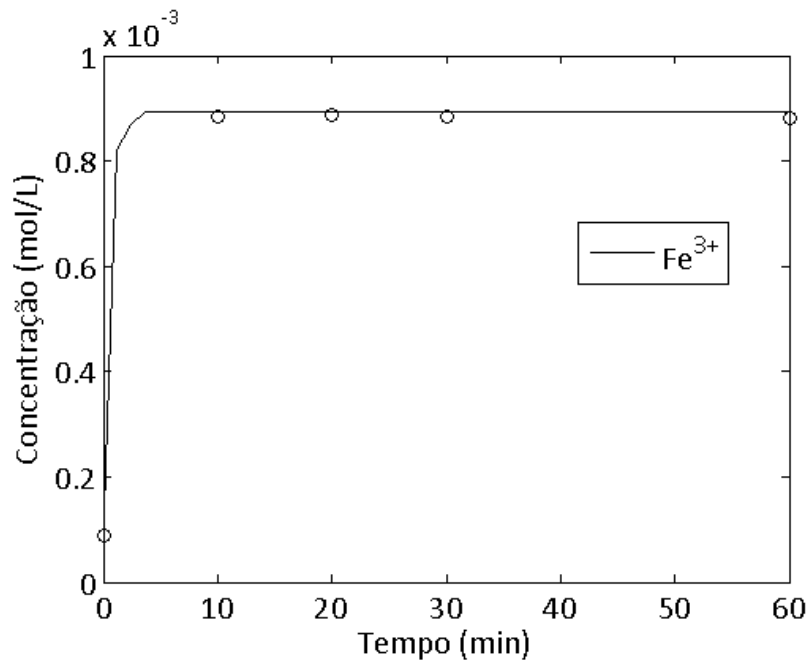
| Reação | Valor da constante cinética |
|---|--------------------------------------|
| $MO + 2(1 - v_{CO}) OH^\cdot \rightarrow v_{CO} CO + (1 - v_{CO}) OPO$ | $k_6 = 7.8355 s^{-1}$ |
| $CO + 2(1 - v_{REC}) OH^\cdot \rightarrow v_{REC} REC + (1 - v_{REC}) CO_2$ | $k_7 = 7.0581 \times 10^{-5} s^{-1}$ |
| $REC + 2 OH^\cdot \rightarrow CO_2$ | $k_8 = 1.6288 \times 10^{-3} s^{-1}$ |

Como resultado do ajuste, são apresentadas as Figuras 8 e 9. A Figura 8 apresenta os dados experimentais e os preditos pelo modelo para as variáveis Fe^{2+} , Fe^{3+} e H_2O_2 . E a Figura 9 apresenta o comportamento dos radicais OH^\cdot e HO_2^\cdot preditos pelo modelo cinético.

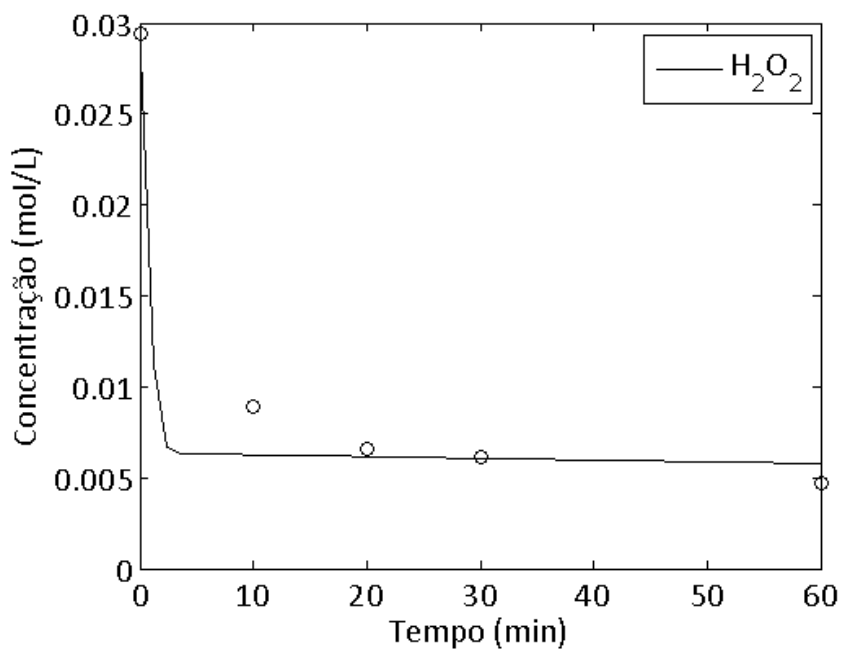
Figura 8: Ajuste dos dados de Fe^{2+} , Fe^{3+} e H_2O_2 .



(a)



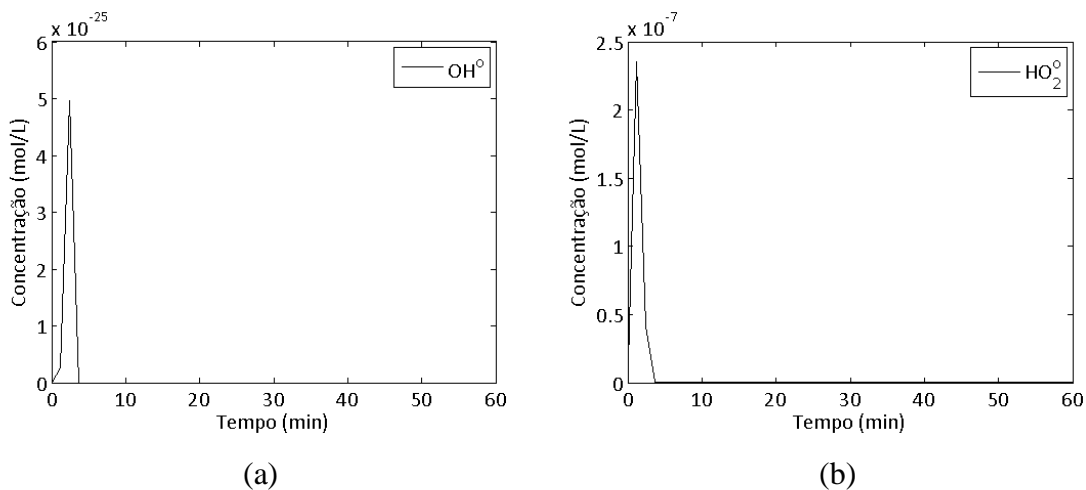
(b)



(c)

As Figuras 8 (a), (b) e (c) representam o comportamento dos reagentes Fenton ao longo do tempo, nas quais pode perceber-se uma alta taxa reacional do processo, a qual traduz-se na rápida conversão de Fe^{2+} em Fe^{3+} e consumo de H_2O_2 nos primeiros instantes do monitoramento da reação. Sendo que de acordo os dados experimentais e modelados obtidos há uma total conversão do Fe^{2+} em Fe^{3+} e estabilização da concentração de H_2O_2 , sugerindo dessa forma a finalização do processo ou sua entrada em uma etapa lenta de terminação após os minutos iniciais do processo.

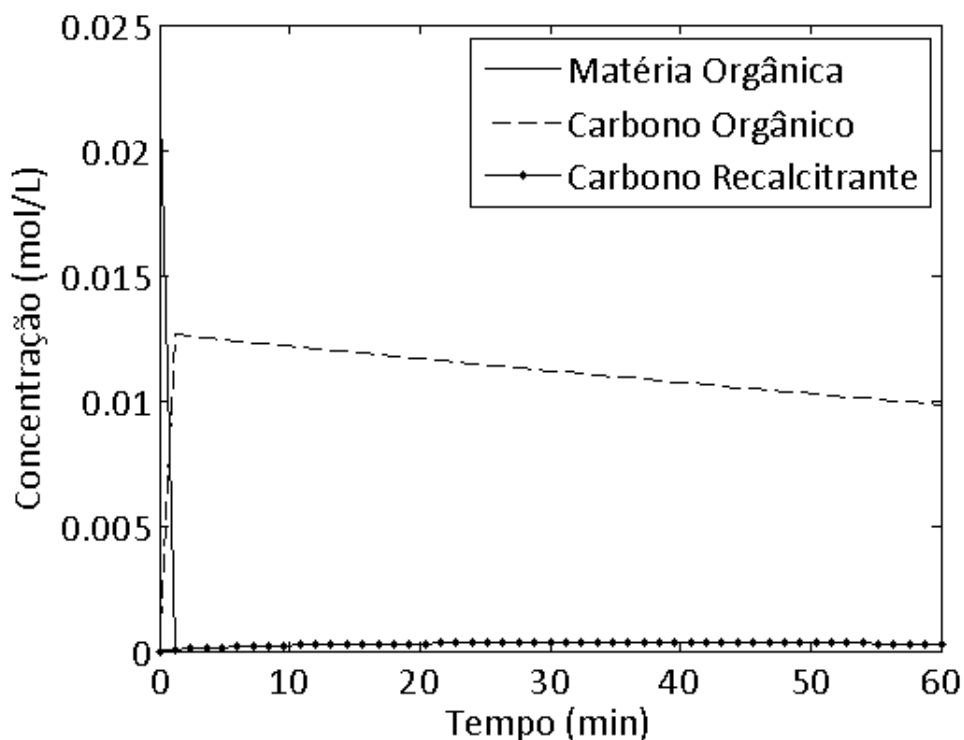
Figura 9: Comportamento da concentração de radical hidroxila (a) e radical hidroperoxila (b) preditos pelo modelo.



Conforme pode se observar nas Figuras 9 (a) e (b), a geração dos radicais OH^\bullet e HO_2^\bullet ocorre em alta velocidade nos momentos iniciais do processo. Onde nota-se um pico de concentração do HO_2^\bullet maior que de OH^\bullet , que pode ser entendido devido ao potencial redox de OH^\bullet superior ao de HO_2^\bullet , obtendo assim uma velocidade de consumo também superior evitando seu acúmulo no sistema reacional. Outra provável explicação a este comportamento é a não consideração do HO_2^\bullet nas reações de oxidação da MO, CO e REC.

Para as reações de oxidação propostas neste trabalho, o comportamento das variáveis matéria orgânica (MO), carbono orgânico (CO) e carbono refratário (REC) obtidas pelo modelo são as apresentadas na Figura 10.

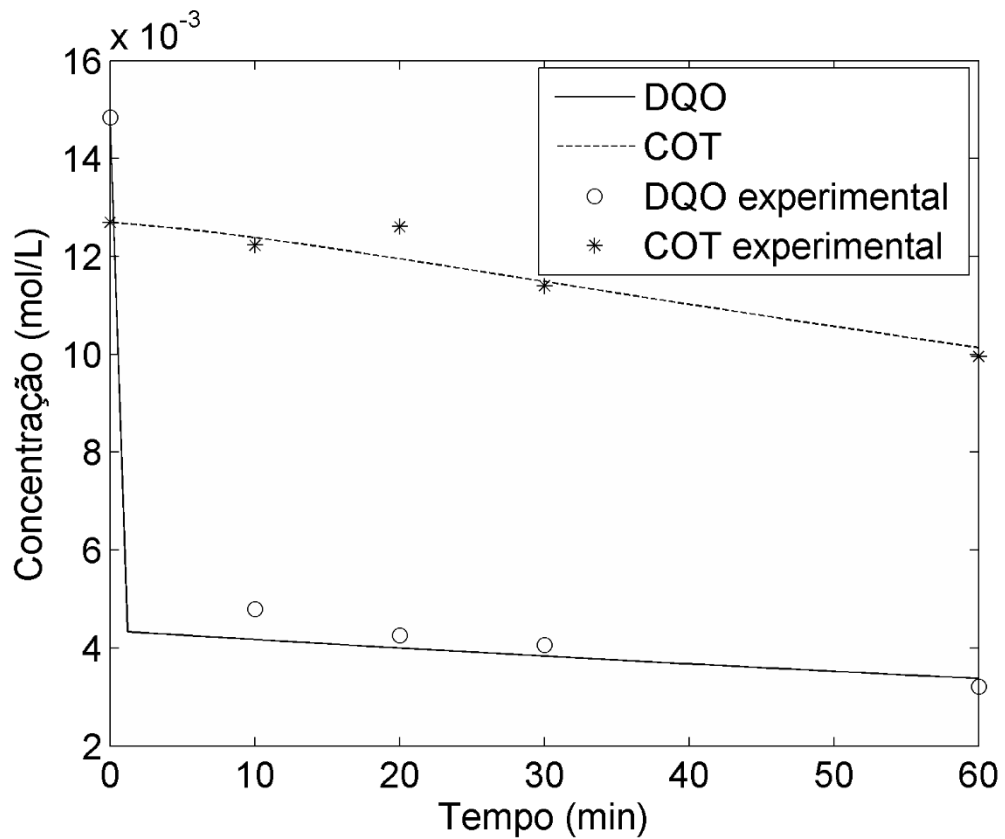
Figura 10: Perfil de concentração de matéria orgânica (MO), carbono orgânico (CO) e carbono refratário (REC) preditos pelo modelo.



Analisando a Figura 10, visualiza-se o efeito das Figuras 8, que denotam um rápido consumo de reagentes nos momentos iniciais, e das Figuras 9 que indicam a geração dos radicais $\text{OH}\cdot$ e $\text{HO}_2\cdot$ também em alta taxa e nos instantes iniciais do processo. A Figura 10 ilustra também os efeitos retratados na Figura 4, onde a preferência reacional do processo Fenton se dá em direção a degradação da MO inicial que constitui-se de frações inorgânicas externas a molécula, vindo a gerar CO, o qual apresenta uma maior resistência ao processo oxidativo e que por consequência de sua menor suscetibilidade a degradação gera RECs que tendem a persistir na solução a ser tratada e oferecendo alto potencial de comprometimento da eficácia do processo.

Com base nas relações estabelecida entre MO, CO e REC com COT e DQO, os dados experimentais são ajustados da maneira apresentada na Figura 11.

Figura 11: Perfil de concentrações de DQO e COT experimentais e preditos pelo modelo cinético.



Como medida do ajuste do modelo aos dados experimentais, foi avaliado o coeficiente de determinação (R^2). Como apresentado na Tabela 10 os valores do coeficiente de correlação foram próximos de 1, mostrando o poder de ajuste do modelo. O valor da função objetivo neste ponto foi de 1.7403×10^3 .

Tabela 10: Coeficientes de determinação para o ajuste dos dados experimentais.

| Espécie | Coeficiente de determinação (R^2) |
|-----------|---------------------------------------|
| Fe^{2+} | 0.9969 |
| Fe^{3+} | 0.9993 |
| H_2O_2 | 0.9806 |
| COT | 0.9052 |
| DQO | 0.9942 |

5.3. DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO COM MODELOS DA LITERATURA

A literatura científica apresenta vários estudos acerca do comportamento dos POAs para diversos compostos, utilizando entre outros, o processo Fenton e foto-Fenton.

Os estudos cinéticos da área variam em nível de complexidade:

(i) Uma parcela dos estudos apresentam modelos polinomiais de pseudo ordem para a lei de velocidades de consumo dos compostos que estão sendo investigados, sejam eles matéria orgânica em geral ou moléculas específicas. São conhecidos como modelos de velocidade aparente de reação. Nesta classe de modelos, os efeitos das condições reacionais (no caso do processo Fenton, as concentrações iniciais de Fe^{2+} , H_2O_2 , entre outras) não são capazes de serem levadas em consideração como pode se observar em Nitói et al. (2013).

(ii) Outra parte da literatura busca estabelecer mecanismos de reação complexos, com a identificação de intermediários reacionais. Estes modelos normalmente envolvem um elevado número de parâmetros cinéticos e capacidade de identificação analítica de intermediários, reagentes e produtos como pode ser exemplificado por Kang et al. (2002) e por Pontes (2009).

Para determinação da cinética de oxidação do processo, diversos trabalhos tem expressado a degradação dos compostos/matéria orgânica em termos de demanda química de oxigênio (DQO) e/ou carbono orgânico total (COT).

Neste contexto, o presente trabalho apresentou a proposta de um modelo versátil para aplicação em processos oxidativos avançados. A principal diferença com as abordagens que vem sendo utilizadas na área está no desenvolvimento de uma interpretação do COT e DQO em termos de seus significados reacionais. Foram estabelecidas três reações sequenciais da matéria orgânica (MO) se transformando em carbono orgânico (CO), que por sua vez gera carbono recalcitrante (REC) para degradação. Foram consideradas um número mínimo de reações Fenton para descrever os dados.

O modelo gerou um bom ajuste com valores experimentais, obtendo elevados valores de coeficiente de correlação. Foram obtidos, desta forma, os três parâmetros cinéticos que caracterizam e descrevem a degradação de fenol.

6. CONCLUSÕES

Mesmo contando com apenas 5 reações designadas para as reações Fenton clássicas e três reações para descrever a oxidação, com um total de 8 variáveis e com uma quantidade reduzida de dados experimentais, tornou-se possível desenvolver um modelo cinético capaz de representar o processo Fenton de modo satisfatório para as condições reacionais e dados fornecidos pelo trabalho de Hermosilla *et al.* (2009).

Utilizou-se a técnica de ajuste não-linear de parâmetros, a partir da solução numérica de um conjunto de equações diferenciais ordinárias que descrevem o reator em batelada e as espécies envolvidas nas reações.

O mecanismo reacional proposto, que utiliza-se de dados de COT e DQO, além dos demais compostos do sistema, mostrou-se adequado para descrever os dados, tendo sido obtidos coeficientes de determinação próximos de 1 nas condições otimizadas.

O trabalho pode servir de base para o desenvolvimento de modelos mais complexos, inserindo um maior número de reações Fenton, reações iônicas, que poderiam descrever, por exemplo, o pH do sistema. A interpretação de DQO e COT com espécies reacionais do mecanismo pode ser utilizada e adaptada para outros processos mais complexos, como o foto-Fenton.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, C. G. R., **Degradação de compostos orgânicos voláteis usando um catalisador de SBA-15 contendo titânio**. Natal/RN, 2012. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, 2012.

ARAÑA, J. et al. Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the Photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR. **Chemosphere**, v.44, ed. 5, p. 1017–1023, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653500003593>>. Acesso em: 31 de maio de 2017.

ARAÚJO, K. S. *et al.*, Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, 2016.

APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21^a Ed. Washington – DC: APHA, 2005.

ATMACA, Eyup. Treatment of land fill leachate by using electro-Fenton method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 109-114, 2009.

BADAWY, M.I. *et al.* Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. **Desalination**, v. 194, p. 166–175, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916406003705>>. Acesso em: 29 de maio de 2017.

BAE, Sungjun.; KIM, Dongwook.; LEE, Woojin. Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation. **Appl. Catal. B Environ**, v. 134e135, p. 93-102, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337312005991>>. Acesso em 29 de maio de 2017.

BAIRD, Colin. Produtos orgânicos tóxicos. In: **Química Ambiental**. 2 ed. Porto Alegre-RS: Bookman, 2002. v.1, p. 334.

BAUTISTA, P. et al. Oxidation of cosmetic wastewaters with H₂O₂ using a Fe/g-Al₂O₃ catalyst. **Water Sci, Technol.** v. 61, p.1631-1636. Disponível em: <<http://wst.iwaponline.com/content/61/6/1631>>. Acesso em: 22 de maio de 2017.

BAUTITZ, Ivonete Rossi; NOGUEIRA Raquel F. Pupo. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process: Solar irradiation and matrix effects. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 187 p. 33–39 (2007). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603006005053> >. Acesso em: 26 de maio de 2017.

BOBU, Maria *et al.* Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst. **Appl. Catal. B Environ**, v.83, ed. 2, p. 15–23. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633730800043X>>. Acesso em: 02 de junho de 2017.

BRILLAS, Enric. Catalytic effect of Fe²⁺, Cu²⁺ and UVA light on the electrochemical degradation of nitrobenzene using an oxygen-diffusion cathode. **New Journal of Chemistry**, v. 28, nº 2, p. 314-322, 2004.

BURBANO, Arturo A. et al. Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent. **Water Research**, v. 39, ed. 1, p. 107-118. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135404004634> >. Acesso em: 02 de maio de 2017.

CALVOSA, L.; MONTE VERDI, A.; RINDONE, B.; RIVA, G., Ozone oxidation of compounds resistant to biological degradation. **Water Research**, v. 25, p. 985-993, 1991. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004313549190148J>. Acesso em: 23 de maio de 2017.

CHIRON, S. et al. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. **Water Research**, v. 34, n. 2, p. 366-377, 2000. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135499001736>. Acesso em 22 de maio de 2011.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, 2011.

DE LUNA, Mark Daniel G. *et al.*, 2013. **Kinetics of acetaminophen degradation by Fenton oxidation in a fluidized-bed reactor**. **Chemosphere**, v. 90, p. 1444–1448, 2013. Disponível em: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2s2.084871718961&origin=inward&txGid=6556F974044184DA9C24B2E144DCCC26.wsnAw8kcdt7IPYLO0V48gA%3a1>>. Acesso em: 24 de maio de 2017.

ELMOLLA, E.S., CHAUDHURI, M., 2010. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. **Desalination**, v. 256, p. 43-47, 2010. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410000962> >. Acesso em: 26 de maio de 2017.

DIAO, Zeng-Hui et al. Enhanced catalytic degradation of ciprofloxacin with FeS₂/SiO₂ microspheres as heterogeneous Fenton catalyst: Kinetics, reaction pathways and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 327, p. 108-115, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389416311864>>. Acesso em 02 de maio de 2017.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I., Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2001.

GUERRA, Roberta. Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. **Chemosphere**, v. 44, n. 8, p. 1737–1747, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653500005622>>. Acesso em: 31 de maio de 2017.

GHORISHI, S.B., ALTWICKER, E.R. Formation of polychlorinated dioxins, furans, benzenes, and phenols in the post-combustion region of a heterogeneous combustor: effect of bed material and post-combustion temperature. **Environ. Sci. Technol.**, v.29, n.5, p.1156-1162, 1995.

GONZÁLEZ-MUÑOZ *et al.* Recovery of phenol from aqueous solutions using hollow fibre contactors. **Journal of Membrane Science**, v. 213, p. 181–193, 2003. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738802005264>>. Acesso em: 1º de junho de 2017.

GÜERE, Carlos Dante Gamarra. **Estudo da degradação do metil parabeno utilizando processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2014.

GUO, R.; XIE, X.; CHEN, J. The degradation of antibiotic amoxicillin in the Fenton-activated sludge combined system. **Environ. Technol**, v. 36, p. 844-851, 2015. Disponível em:<<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09593330.2014.963696?scroll=top&needAccess=true>>. Acesso em: 24 de maio de 2017.

HARTMANN, Martin *et al.* Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials. **Journal of Materials Chemistry**, ed. 41, p. 8971-9262, 2010. Disponível em: < <http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C0JM00577K>>. Acesso em: 29 de maio de 2017.

HERMOSILLA, Daphne; CORTIJO, Manuel; 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. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709005920>>. Acesso em: 22 de maio de 2017.

KANG, Namgoo *et al.* Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. **Chemosphere**, v. 47, p. 915–924, 2002. Disponível em: < https://www.researchgate.net/publication/11269207_Kinetic_modeling_of_Fenton_oxidation_of_phenol_and_monochlorophenols>. Acesso em: 02 de maio de 2017.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, v. 55, p. 1235-1243. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653504000487>>. Acesso em 24 de maio de 2017.

KASIRI M.B., ALEBOYEH H., ALEBOYEH A. Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**. 85, p. 9-15. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337308000957>>. Acesso em: 26 de maio de 2017.

KUŠIĆ, Hrvoje *et al.* Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, ed 3, p. 632–644, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406000252>>. Acesso em: 30 de maio de 2017.

LANGE, L. C. *et al.* Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. **Eng. Sanit. Ambiente**: artigo técnico, Vol. 11, nº 2, p. 175-183, 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v11n2/30478.pdf>>. Acesso em: 02 de maio de 2017.

LI, HUIYUAN *et al.*, Heterogeneous photo-Fenton decolorization of Orange II over Al-pillared Fe-smectite: Response surface approach, degradation pathway, and toxicity evaluation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 287, p.32–41, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389415000254>>. Acesso em: 26 de maio de 2017.

LINDSEY, M.E.; TARR, M.A. Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide. **Chemosphere**, v. 41, p. 409-417, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653599002969?via%3Dihub>>. Acesso em: 02 de maio de 2017.

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. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586602002009?via%3Dihub> > . Acesso em: 27 de maio de 2017. Acesso em: 26 de maio de 2017.

MANSILLA, H.D.; YEBER, M.C.; FREER, J.; RODRIGUEZ, J.; BAEZA, J.; Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of bleaching effluent from the pulp and paper industry. **Water Science and Technology**, v.35, p. 273 – 278, 1997. Acesso em: 26 de maio de 2017.

MARTINS, Cláudia Rocha *et al.* Solubilidade das substâncias orgânicas, **Quím. Nova**, v.36 n.8, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422013000800026>. Acesso em: 31 de maio de 2017.

MEYER, S. T. O. Uso de Cloro na Desinfecção de Águas, a Formação de Trihalometanos e os Riscos Potenciais à Saúde Pública. **Cad. Saúde Públ.** Rio de Janeiro, v. 10, nº1, p. 99-110, Jan/Mar, 1994.

MIRZAEI *et al.*, 2017. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review **Chemosphere**. v. 174, p. 665–688, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653517301972#bib24>>. Acesso em: 24 de maio de 2017.

MORRISON, T. Robert; BOYD, N. Robert. Organic Chemistry. Phenols. In: MORRISON, T. Robert; BOYD, N. Robert. Organic Chemistry, 1992. Cap. 24, p 1002-1003.

NAVALON, S., ALVARO, M., GARCIA, H., 2010. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. **Appl. Catal. B Environ.** V. 99, p. 1-26, 2007. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337310003127?np=y&npKey=e55867b2ec93debd7df97745d98f099d50ef07bc792ac67abe04898645f5b0d> >. Acesso em: 24 de maio de 2017.

NEAMTU, M. *et al.*, Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 53, p. 93-99, 2002.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, p. 33-50, 2003. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389402002820>>. Acesso em: 26 de maio de 2017.

NITÓI, Ines et al. Mechanism and kinetic study for the degradation of lindane by photo Fenton process. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 19, p. 305-309. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X12002778> >. Acesso em: 02 de maio de 2017.

PELIZZETTI, E.; BARBENI, M.; PRAMAURO, E.; SERPONE, N.; BORGARELLO, E.; JAMIESON, M. A.; HIDAKA, H. Sunlight photodegradation of haloaromatic pollutants catalyzed by semiconductor particulate materials. **Chim. Ind**, v. 67, p. 623-625, 1985.

PÉREZ-ESTRADA, L.A. *et al.* Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. **Catalist Today**, v. 101, p. 219-226, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586105000830> >. Acesso em: 29 de maio de 2017.

PETERNEL, I.; KOPRIVANAC, N.; KUŠIĆ, H. UV-based processes for reactive azo dye mineralization. **Water Research**, v. 40, n. 3, p. 525-532, 2006.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643380500326564>>. Acesso em: 24 de maio de 2017.

POLEZI, Maurício. **Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂) no efluente de uma ETE para fins de reuso**. Campinas/SP, 2003. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2003.

PONTES, Ricardo de Freitas Fernandes. **Modelagem e síntese ótima de rede de reatores de processos oxidativos avançados para o tratamento de efluentes**. 2009. 203 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2009.

RHODIA, 2007. **Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico – FISPQ**. Disponível em: < <https://www.fca.unicamp.br/portal/images/Documentos/FISPQs/FISPQ-%20FENOL.pdf>>. Acesso em: 1º de junho de 2007.

RODRIGUEZ, M. et al. Iron (III) photooxidation of organic compounds in aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, p. 131-137, 2002. Disponível em:< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337301003332>>. Acesso em: 26 de maio de 2017.

SILVA, Caio Rodrigues, *et al.*, Ocorrência e degradação de quinolonas por processos oxidativos avançados. **Quim. Nova**, v. 37, No. 5, p. 868-885, 2014. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140139>>. Acesso em: 2 de maio de 2017.

SUBRAMANYAN, Vasudevan. An efficient removal of phenol from water by peroxi-electrocoagulation processes. **J. Water Process Eng**, v. 2, p. 53–57, 2014. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714414000348>>. Acesso em: 30 de maio de 2017.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados conceitos teóricos**. São Paulo. 2004.

TEKIN, H.; BILKAY, O.; ATABERK S.S.; BALTA, T.H.; CERIBASI, I.H; SANIN F.D.; DILEK F.B.; U. YETIS. Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. **J. Hazard. Mater**, 136 (2006), pp. 258–265. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/7350063_Use_of_Fenton_Oxidation_to_Improve_the_Biodegradability_of_a_Pharmaceutical_Wastewater>. Acesso em: 2 de maio de 2017.

THE MATHWORKS, INC. **MATLAB® Getting Started Guide**. Fifteenth printing Minor revision for MATLAB 7.10 (Release 2010a), March 2010.

TIBURTIUS, Elaine Regina Lopes *et al.* Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Quím. Nova**, v.27, n.3, 2004. Disponível em:< http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000300014&lng=pt>. Acesso em: 31 de maio de 2017.

TITOUHI, H.; BELGAIED, J. E. Heterogeneous Fenton oxidation of Ofloxacin drug by iron alginate support. **Environmental Technology**, 2016. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2016.1139630>>. Acesso em: 26 de maio de 2017.

TROVÓ, Alam G, *et al.*, Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species. **Water Research**. v.46, p. 5374-5380, 2012. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135412004976>>. Acesso em 2 de maio de 2017.

VELÁSQUEZ, Marizú *et al.* Oxidative degradation of sulfathiazole by Fenton and photo-Fenton reactions. **Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v.49, n. 6, p. 661-670, 2014. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10934529.2014.865447>>. Acesso em 29 de maio de 2107.

WEBER, W. J., Jr.; LeBOUEF E. J. Processes for advanced treatment of Water. **Water Science and Technology**, 40 (4-5), 11-19, 1999.

ZHANG, Hui *et al.* Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, p. 166–174, 2005. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405002645>>. Acesso em: 29 de maio de 2017.

ANEXOS

ANEXO A: ARQUIVO “PRINCIPAL”

```
clear;
close all;

% CONDIÇÕES INICIAIS

% Dados experimentais
[CI M] = DataHermosillaFenol;

texp = M(:,1).*60; % segundos
CCODexp = M(:,2)./1000./32; % mol de O2/L
CTOCexp = M(:,3)./1000./32; % mol de O2/L
CFe2pexp = M(:,4)./1000./56; % mol/L
CFe3pexp = M(:,5)./1000./56; % mol/L
CH2O2exp = M(:,6)./1000./34; % mol/L

% CONDIÇÕES INICIAIS DO SISTEMA PARA SIST EDOS
y0(1) = CI(2); % Fe2+
y0(2) = CI(4); % H2O2
y0(3) = CI(3); % Fe3+
y0(4) = 0; % OH.
y0(5) = 0; % HO2.
y0(6) = CI(1); % MO
y0(7) = 0; % OC
y0(8) = 0; % REC

% DEMAIS CONDIÇÕES INICIAIS
CCOD0 = CI(5);
CTOC0 = CI(6);
CMO0 = CI(1);
DCI = [CCOD0;CTOC0;CMO0];

% PARÂMETROS DO MODELO
% fixos:
k(1) = 76; % L/(mol s)
k(2) = 3.2e8; % L/(mol s)
k(3) = 0.01; % L/(mol s)
k(4) = 3.1e5; % L/(mol s)
k(5) = 1.4e22; % L/(mol s)
k = k';

vOC = CTOC0/CMO0; % vOC = TOC0/MO0 -> Coeficiente estequiométrico
vREC = (CMO0-CCOD0)/CTOC0; % vREC = (MO0-COD0)/TOC0 -> Coeficiente
estequiométrico
v = [vOC;vREC];

% PARÂMETROS A SEREM AJUSTADOS:
k06 = 7.8343;/1.5e-27; % L^2/(mol^2 s) %%%%%%%%% DETERMINAR
k07 = 7.0487e-005;/1.5e-27; % L^2/(mol^2 s) %%%%%%%%% DETERMINAR
k08 = 0.0016;/1.5e-27; % L^2/(mol^2 s) %%%%%%%%% DETERMINAR
```

```

k0 = [k06;k07;k08];

lb = [0;0;0];
ub = [10;1;0.1];

Par0 = (k0-lb)./(ub-lb)

% OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS
% opções para solução do sistema de EDOS
EDOptions = odeset('RelTol',1e-12,'AbsTol',1e-12,'NormControl','on',...
    'NonNegative',[1 2 3 4 5 6 7 8]);
% opções para algoritmo de otimização
LSOptions = optimset('LargeScale','on','DerivativeCheck','on',...
    'TolX',1e-10,'TolPCG',0.0001,'Jacobian','off');
% Otimização
kAjusteAdm = lsqnonlin('Func_Obj',Par0,[0;0;0;0],[1;1;1;1],LSOptions,...

k, v, y0, texp, CCODexp, CTCexp, CFe2pexp, CFe3pexp, CH2O2exp, DCI, EDOptions, lb, ub
);

kAjuste = kAjusteAdm.*(ub-lb) + lb

% CÁLCULO DO R^2
[t, yR2] = ode15s('SistEDOs_Bal_Material',texp,y0,EDOptions,kAjuste,k,v);
CFe2pR2 = yR2(:,1);
CH2O2R2 = yR2(:,2);
CFe3pR2 = yR2(:,3);
CMOR2 = yR2(:,6);
COCR2 = yR2(:,7);
CRECR2 = yR2(:,8);
CCODR2 = (CCOD0/CMO0).*CMOR2 + (1 + CCOD0/CTOC0 - CMO0/CTOC0).*COCR2;
CTOCR2 = CRECR2 + COCR2 + (CTOC0/CMO0).*CMOR2;

R2Fe2p = 1 - sum((CFe2pR2-CFe2pexp).^2)/sum((CFe2pexp-mean(CFe2pexp)).^2);
R2Fe3p = 1 - sum((CFe3pR2-CFe3pexp).^2)/sum((CFe3pexp-mean(CFe3pexp)).^2);
R2H2O2 = 1 - sum((CH2O2R2-CH2O2exp).^2)/sum((CH2O2exp-mean(CH2O2exp)).^2);
R2COD = 1 - sum((CCODR2-CCODexp).^2)/sum((CCODexp-mean(CCODexp)).^2);
R2TOC = 1 - sum((CTOCR2-CTOCexp).^2)/sum((CTOCexp-mean(CTOCexp)).^2);

% TEMPO DE REAÇÃO
tf = 1*3600;
t = [0:tf/50:tf]';

% SOLUÇÃO DO SISTEMA DE EDOS
[t, y] = ode15s('SistEDOs_Bal_Material',t,y0,EDOptions,kAjuste,k,v);
CFe2p = y(:,1);
CH2O2 = y(:,2);
CFe3p = y(:,3);
COHr = y(:,4);
CHO2r = y(:,5);
CMO = y(:,6);
COC = y(:,7);
CREC = y(:,8);
% Cálculo de COD e TOC em função de MO, OC e REC
CCOD = (CCOD0/CMO0).*CMO + (1 + CCOD0/CTOC0 - CMO0/CTOC0).*COC;
CTOC = CREC + COC + (CTOC0/CMO0).*CMO;

figure(1)

```



```

plot(t./60,CFe2p,'k-',texp./60,CFe2pexp,'ko')
ylabel('Concentração (mol/L)')
xlabel('Tempo (min)')
legend('Fe2+')

figure(2)
plot(t./60,CFe3p,'k-',texp./60,CFe3pexp,'ko')
ylabel('Concentração (mol/L)')
xlabel('Tempo (min)')
legend('Fe3+')

figure(3)
plot(t./60,COHr,'k-')
ylabel('Concentração (mol/L)')
xlabel('Tempo (min)')
legend('OHo')

figure(4)
plot(t./60,CHO2r,'k-')
ylabel('Concentração (mol/L)')
xlabel('Tempo (min)')
legend('HO2o')

figure(5)
plot(t./60,CH2O2,'k-',texp./60,CH2O2exp,'ko')
ylabel('Concentração (mol/L)')
xlabel('Tempo (min)')
legend('H2O2')

figure(6)
plot(t./60,CMO,'k-',t./60,COC,'k--',t./60,CREC,'k.-')
ylabel('Concentração (mol/L)')
xlabel('Tempo (min)')
legend('Matéria Orgânica','Carbono Orgânico','Carbono Recalcitrante')

figure(7)
plot(t./60,CCOD,'k-',t./60,CTOC,'k--',texp./60,CCODexp,'ko',texp./60,CTOCexp,'k*')
ylabel('Concentração (mol/L)')
xlabel('Tempo (min)')
legend('COD','TOC','COD experimental','TOC experimental')

```

ANEXO B: FUNÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS E CONDIÇÕES INICIAIS (“DataHermosillaFenol”)

```

function [CI M] = DataHermosillaFenol

% DADOS FENOL
% Hermosilla et al 2009 - compostos orgânicos

% Obs: pH0 = 0

% Coluna 1 -> Tempo (min)

```

```

% Coluna 2 -> COD (mgO2/L)
% Coluna 3 -> TOC (mg O2/L)
% Coluna 4 -> Fe+2 (mg/L)
% Coluna 5 -> Fe+3 (mg/L)
% Coluna 6 -> H2O2 (mg/L)

M = [0 475.00 406.15 45.089 4.955 1000.00
10 153.68 391.32 1.607 49.443 302.37
20 136.42 403.46 1.071 49.767 225.30
30 129.85 364.79 0.893 49.551 207.51
60 102.72 318.56 0.625 49.336 160.08];

% Velocidades de degradação de TOC e COD
t = M(:,1);
COD = M(:,2);
TOC = M(:,3);

% COD
dCODdt(1) = (COD(2)-COD(1))/(t(2)-t(1));
for i=2:1:length(t)-1
    dCODdt(i) = mean([(COD(i)-COD(i-1))/(t(i)-t(i-1)) (COD(i+1)-
COD(i))/(t(i+1)-t(i))]);
end
dCODdt(length(t)) = (COD(length(t))-COD(length(t)-1))/(t(length(t))-
t(length(t)-1));

% TOC
dTOCdt(1) = (TOC(2)-TOC(1))/(t(2)-t(1));
for i=2:1:length(t)-1
    dTOCdt(i) = mean([(TOC(i)-TOC(i-1))/(t(i)-t(i-1)) (TOC(i+1)-
TOC(i))/(t(i+1)-t(i))]);
end
dTOCdt(length(t)) = (TOC(length(t))-TOC(length(t)-1))/(t(length(t))-
t(length(t)-1));

%figure(1)
%plot(t,dCODdt,'ko-',t,dTOCdt,'kx--')
%ylabel('Velocidades de degradação de j, r_j = dC_j/dt')
%xlabel('Tempo (min)')
%legend('COD','TOC')

%figure(1)
%plot(t,COD,'ko-',t,TOC,'kx--')
%ylabel('Concentração de COD e TOC, mg O_2/L')
%xlabel('Tempo (min)')
%legend('COD','TOC')

% Encontrando o ponto a partir do qual as curvas se cruzam
for i=1:1:length(t)
    if dCODdt(i)-dTOCdt(i)>0
        dif(i) = 1;
    else dif(i) = -1;
    end
end
for i=2:1:length(t)
    if abs(dif(i)-dif(i-1))>1
        celfinal = i;
    end
end
end

```

```

[t dTOCdt'-dCODdt'];

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% IMPORTANTE %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% identificada a célula final na qual passam a maiores as velocidades de
% TOC em relação ao COD
celfinal = 3;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% interpolação
bdCODdt = (dCODdt(celfinal)-dCODdt(celfinal-1))/(t(celfinal)-t(celfinal-1));
adCODdt = dCODdt(celfinal)-bdCODdt*t(celfinal);
bdTOCdt = (dTOCdt(celfinal)-dTOCdt(celfinal-1))/(t(celfinal)-t(celfinal-1));
adTOCdt = dTOCdt(celfinal)-bdTOCdt*t(celfinal);
% tempo no qual as velocidades são iguais
tI = (adTOCdt-adCODdt)/(bdCODdt-bdTOCdt);
% interpolação para COD e TOC
bcOD = (COD(celfinal)-COD(celfinal-1))/(t(celfinal)-t(celfinal-1));
aCOD = COD(celfinal)-bcOD*t(celfinal);
bTOC = (TOC(celfinal)-TOC(celfinal-1))/(t(celfinal)-t(celfinal-1));
aTOC = TOC(celfinal)-bTOC*t(celfinal);
% TOC e COD quando o tempo é igual ao tempo necessário para que as
% velocidades sejam iguais
CODI = aCOD + bcOD*tI;
TOCI = aTOC + bTOC*tI;

% MATÉRIA ORGÂNICA inicial
MO0 = TOCI + (COD(1) - CODI);

MO0 = MO0/1000/32;
Fe2p0 = M(1,4)/1000/56;
Fe3p0 = M(1,5)/1000/56;
H2O20 = M(1,6)/1000/34;
COD0 = M(1,2)/1000/32;
TOC0 = M(1,3)/1000/32;
pH0 = 3;

CI = [MO0
      Fe2p0
      Fe3p0
      H2O20
      COD0
      TOC0];

```

ANEXO C: FUNÇÃO OBJETIVO (“Func_Obj”)

```

function Fobj =
Func_Obj(kAjusteAdm,k,v,y0,texp,CCODexp,CTOCexp,CFe2pexp,...
        CFe3pexp,CH2O2exp,DCI,EDOoptions,lb,ub)

kAjusteAdm;
kAjuste = kAjusteAdm.*(ub-lb)+lb;

% SOLUÇÃO DO SISTEMA DE EDOS
[t,y] = ode15s('SistEDOs_Bal_Material',texp,y0,EDOoptions,kAjuste,k,v);

```

```

CFe2p = y(:,1);
CH2O2 = y(:,2);
CFe3p = y(:,3);
CMO = y(:,6);
COC = y(:,7);
CREC = y(:,8);
% Condições iniciais de TOC, COD e MO
CCOD0 = DCI(1);
CTOC0 = DCI(2);
CMO0 = DCI(3);
% Cálculo de COD e TOC em função de MO, OC e REC
CCOD = (CCOD0/CMO0).*CMO + (1 + CCOD0/CTOC0 - CMO0/CTOC0).*COC;
CTOC = CREC + COC + (CTOC0/CMO0).*CMO;
% FUNÇÃO OBJETIVO
Fobj = [100.*(CCODexp-CCOD)./CCODexp
        100.*(CTOCexp-CTOC)./CTOCexp
        %100.*(CFe2pexp-CFe2p)./CFe2pexp
        %100.*(CFe3pexp-CFe3p)./CFe3pexp
        100.*(CH2O2exp-CH2O2)./CH2O2exp
        ];
sum(abs(Fobj.^2));

```

ANEXO D: FUNÇÃO SISTEMA DE EDOs DO BALANÇO MATERIAL (“SistEDOs_Bal_Material”)

```
function dydt = SistEDOs_Bal_Material(~,y,~,kAjuste,k,v)
```

```
vOC = v(1);
vREC = v(2);
```

```
k = [k;kAjuste];
```

```
% t -> tempo
% y -> variáveis a serem solucionadas
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```

CFe2p = y(1);
CH2O2 = y(2);
CFe3p = y(3);
COHr = y(4);
CHO2r = y(5);
CMO = y(6);
COC = y(7);
CREC = y(8);

```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
% VELOCIDADES DAS REAÇÕES (r)
```

```
% REAÇÃO 1 - Fe2+ + H2O2 -> Fe3+ + OH- + OH.
```

```
% velocidade
```

```
rFe2p1 = -k(1)*CFe2p*CH2O2;
```

```
% velocidades relativas
```

```
rH2O21 = rFe2p1;
```

```
rFe3p1 = -rFe2p1;
```

```
rOHr1 = -rFe2p1;
```

```

% REAÇÃO 2 - Fe2+ + OH. -> Fe3+ + OH-
rFe2p2 = -k(2)*CFe2p*COHr;
% velocidades relativas
rOHr2 = rFe2p2;
rFe3p2 = -rFe2p2;

% REAÇÃO 3 - H2O2 + Fe3+ -> Fe2+ + HO2. + H+
rH2O23 = -k(3)*CH2O2*CFe3p;
% velocidades relativas
rFe3p3 = rH2O23;
rFe2p3 = -rH2O23;
rHO2r3 = -rH2O23;

% REAÇÃO 4 - HO2. + Fe3+ -> O2 + Fe2+ + H+
rHO2r4 = -k(4)*CHO2r*CFe3p;
% velocidades relativas
rFe3p4 = rHO2r4;
rFe2p4 = -rHO2r4;

% REAÇÃO 5 - H2O2 + OH. -> HO2. + H2O
rH2O25 = -k(5)*CH2O2*COHr;
% velocidades relativas
rOHr5 = rH2O25;
rHO2r5 = -rH2O25;

% REAÇÃO 6 - MO + 2(1-vOC) OH. -> vOC OC + (1-vOC) OPO
rMO6 = -k(6)*CMO;%*COHr;
% velocidades relativas
rOHr6 = 2*(1-vOC)*rMO6;
rOC6 = -vOC*rMO6;

% REAÇÃO 7 - OC + 2(1-vREC) OH. -> vREC REC + (1-vREC) CO2
rOC7 = -k(7)*COC;%*COHr;
% velocidades relativas
rOHr7 = 2*(1-vREC)*rOC7;
rREC7 = -vREC*rOC7;
rCO27 = -(1-vREC)*rOC7;

% REAÇÃO 8 - REC + 2 OH. -> CO2
rREC8 = -k(8)*CREC;%*COHr;
% velocidades relativas
rOHr8 = 2*rREC8;
rCO28 = -rREC8;

% TAXA LÍQUIDA DE REAÇÃO PARA CADA COMPONENTE

% 1 - Fe2+ - FERRO II
rFe2p = rFe2p1 + rFe2p2 + rFe2p3 + rFe2p4;

% 2 - H2O2 - PERÓXIDO
rH2O2 = rH2O21 + rH2O23 + rH2O25;

% 3 - Fe3+ - FERRO III
rFe3p = rFe3p1 + rFe3p2 + rFe3p3 + rFe3p4;

% 4 - OH. - RADICAL HIDROXILA
rOHr = rOHr1 + rOHr2 + rOHr5 + rOHr6 + rOHr7 + rOHr8;

```

```

% 5 - HO2. - RADICAL HIDROPEROXILA
rHO2r = rHO2r3 + rHO2r4 + rHO2r5;

% 6 - MO - MATÉRIA ORGÂNICA
rMO = rMO6;

% 7 - OC - CARBONO ORGÂNICO
rOC = rOC6 + rOC7;

% 8 - REC - CARBONO RECALCITRANTE
rREC = rREC7 + rREC8;

r = [rFe2p
rH2O2
rFe3p
rOHr
rHO2r
rMO
rOC
rREC];

% TOTAL = 8 VARIÁVEIS

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% SISTEMA DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS ORDINÁRIAS
% BALANÇO PARA AS ESPÉCIES EM FASE LÍQUIDA EM REATOR BATELADA

for j=1:1:8
    % Para os compostos solúveis:
    dydt(j) = r(j);
end

dydt = dydt';

```