

ANTOVER PANAZZOLO SARMENTO

**USO DO PROCESSO FENTON MODIFICADO
PARA A DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2013

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

S246u
2013 Sarmento, Antover Panazzolo, 1986-
 Uso do processo Fenton modificado para a
degradação de compostos orgânicos / Antover Panazzolo
Sarmento. - Viçosa, MG, 2013.
 xiii, 130f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Alisson Carraro Borges.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Reação Fenton. 2. Micropoluentes. 3. Processos
oxidativos. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Engenharia Agrícola. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Agrícola. II. Título.

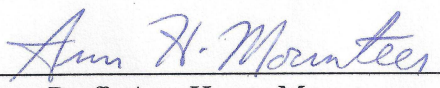
CDD 22 ed. 630.247139

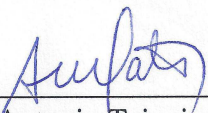
ANTOVER PANAZZOLO SARMENTO

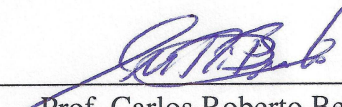
**USO DO PROCESSO FENTON MODIFICADO
PARA A DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS**

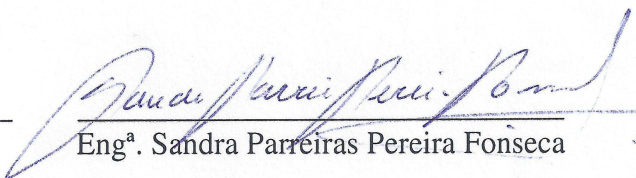
Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

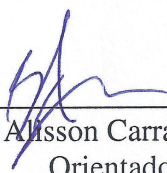
APROVADA: 16 de dezembro de 2013.


Prof.^a. Ann Honor Mounteer


Prof. Antonio Teixeira de Matos
Coorientador


Prof. Carlos Roberto Bellato


Eng.^a. Sandra Parreiras Pereira Fonseca


Prof. Alisson Carraro Borges
Orientador

*À minha esposa Nicole Queiroz Poletto Sarmiento,
meus pais José Alfredo Sarmiento e Marlene Maria
Panazzolo Sarmiento e minha irmã Mara Paula
Panazzolo Sarmiento, pelo apoio e incentivo.*

Ofereço e dedico.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, meu pai e minha irmã, por tudo aquilo que representam em minha formação pessoal.

À minha esposa, pelo carinho e apoio em todos os momentos, e sua família, por sempre me receberem de braços abertos.

À Universidade Federal de Viçosa, por intermédio do Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade de realizar o doutorado.

Ao Professor Alisson Carraro Borges, pela oportunidade, incentivo, orientação, confiança e amizade.

Aos Professores Antonio Teixeira de Matos e Lincoln Lucílio Romualdo, pela coorientação, incentivo e amizade.

Aos membros da banca, Ann Honor Mounter, Carlos Roberto Bellato, Sandra Parreiras Pereira Fonseca, pela participação e sugestões no trabalho.

Aos meus ajudantes de laboratório, nos dias de hoje já Químicos, Ana Paula Aparecida Borges, Rafaela Pereira dos Santos e Ander da Silva, pelo apoio na parte laboratorial deste doutorado.

Aos Professores e funcionários da UFG/CAC pelo apoio, e principalmente aos colegas do Departamento de Engenharia Civil.

Aos Professores do DEA/UFV, pelo conhecimento e auxílio quando solicitados.

A todos os funcionários do DEA/UFV pela eficiência, presteza e pela agradável convivência durante minha passagem por Viçosa.

Aos colegas de aula, trabalho e laboratório Ed Carlo, Maike, Paola, Júnior, Fabiana e Marta pela contribuição ao longo deste trabalho. E a todos os amigos e colegas de curso, pela convivência e aprendizado durante os anos de minha vida acadêmica.

Aos amigos e colegas do DEA e da UFV.

Aos meus alunos da UFG em especial aos meus orientados do GETEC, do GEOHPA e de TCC.

E não podendo esquecer de todo pessoal da República “Tchê”, a república mais baguala de Viçosa.

SÚMARIO

LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	VIII
RESUMO	X
ABSTRACT	XII
1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	18
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	19
3.1. MICROPOLUENTES	19
3.1.1. <i>Substâncias Húmicas</i>	19
3.1.2. <i>Fenol</i>	24
3.1.3. <i>Fármacos</i>	25
3.2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	27
3.2.1. <i>Mecanismo de degradação oxidativa em POAs</i>	28
3.2.2. <i>Radicais livres</i>	31
3.2.3. <i>Exemplo do mecanismo de degradação oxidativa</i>	34
3.2.4. <i>Melhores condições de eficiência para degradação oxidativa</i>	35
3.3. DELINEAMENTOS EXPERIMENTAIS	40
3.3.1. <i>Delineamento Composto Central (DCC)</i>	40
3.3.2. <i>Delineamento Box-Behnken (DBB)</i>	42
3.3.3. <i>Comparação entre delineamento Composto Central e Box-Behnken</i>	44
3.4. REFERÊNCIAS	45
4. DEGRADAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS VIA PROCESSO FENTON MODIFICADO.....	56
RESUMO	56
ABSTRACT.....	57
4.1. INTRODUÇÃO	58
4.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	59
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.3.1. <i>Fenton modificado utilizando-se Fe²⁺ e Mn⁴⁺</i>	70
4.3.2. <i>Fenton modificado utilizando-se Fe³⁺ e Mn⁴⁺</i>	75
4.3.3. <i>Otimização do Processo Fenton modificado</i>	75
4.4. CONCLUSÕES	77
4.5. REFERÊNCIAS	78

5. EFICIÊNCIA NA DEGRADAÇÃO DE FENOL VIA PROCESSO FENTON MODIFICADO	83
RESUMO	83
ABSTRACT	84
5.1. INTRODUÇÃO	85
5.2. MATERIAL E MÉTODOS	86
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
5.3.1. <i>Degradação do fenol - Fenton modificado sob pH 3</i>	91
5.3.2. <i>Degradação do fenol - Fenton modificado sob pH 5</i>	95
5.3.3. <i>Influência do pH inicial</i>	100
5.4. CONCLUSÕES	100
5.5. REFERÊNCIAS	102
6. DEGRADAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS VIA PROCESSO FENTON E FENTON MODIFICADO	106
RESUMO	106
ABSTRACT	107
6.1. INTRODUÇÃO	108
6.2. MATERIAL E MÉTODOS	109
6.2.1. <i>Reagentes e soluções</i>	109
6.2.2. <i>Curva de calibração e determinação da concentração de SMX e TMP</i>	110
6.2.3. <i>Procedimento experimental</i>	110
6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	113
6.3.1. <i>Degradação da Trimetoprima por Fenton modificado</i>	117
6.3.2. <i>Degradação do Sulfametoxazol por Fenton modificado</i>	121
6.3.3. <i>Otimização do processo Fenton modificado</i>	122
6.4. CONCLUSÕES	124
6.5. REFERÊNCIAS	125
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	128
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	130

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Esquema para o fracionamento da matéria orgânica do solo (húmus) a partir de sua solubilidade em meio alcalino ou ácido (TIPPING, 2002; QUEIROZ, 2007).	21
Figura 3.2. Formação de THMs a partir de ácidos húmicos e cloro (FRANQUINI, 2010).	23
Figura 3.3. Estrutura química do fenol.	24
Figura 3.4. Estrutura química do sulfametoxazol.	26
Figura 3.5. Estrutura química da trimetoprima.	27
Figura 3.6. Esquema de comparação das estruturas do íon hidroxila e do radical hidroxila (ADITIVOS & INGREDIENTES, 2010).	28
Figura 3.7. Mecanismo proposto de degradação do fenol devido ao ataque de radicais hidroxilas (TAMBANI, 2011).	35
Figura 3.8. Variação da eficiência de remoção de DQO em função da relação molar de íons ferrosos pelo peróxido de hidrogênio (PARK <i>et al.</i> , 2006).	38
Figura 3.9. Efeito da temperatura inicial do processo na eficiência de remoção de DQO de um sistema experimental (ACHILLE; YILIAN, 2010).	40
Figura 4.1. Curva de calibração: concentração de ácidos húmicos <i>versus</i> absorvância (UV ₂₅₄).	63
Figura 4.2. Gráfico de Pareto do delineamento experimental utilizado (DCC) obtido para a degradação dos ácidos húmicos via processo Fenton, utilizando-se como catalisadores Fe ²⁺ e Mn ⁴⁺ .	69
Figura 4.3. Gráfico de contorno para concentração relativa (C/C ₀) de ácidos húmicos em função da interação das variáveis [H ₂ O ₂] e [Fe ²⁺] (pH = 5, [Mn ⁴⁺] = 30 mg L ⁻¹ , t = 90 min).	71
Figura 4.4. Gráfico de contorno para concentração relativa (C/C ₀) de ácidos húmicos em função da interação das variáveis [Fe ²⁺] e t (pH = 5, [H ₂ O ₂] = 150 mg L ⁻¹ , [Mn ⁴⁺] = 30 mg L ⁻¹).	71
Figura 4.5. Perfil dos valores preditivos e função de desejabilidade.	76
Figura 5.1. Gráfico de Pareto do delineamento experimental utilizado (DBB) obtido para a degradação do fenol via processo Fenton, utilizando-se como catalisadores Fe ²⁺ e Mn ²⁺ - pH 3.	92
Figura 5.2. Perfil dos valores preditivos e função de desejabilidade.	94
Figura 5.3. Gráfico de Pareto do delineamento experimental utilizado (DBB) obtido para a degradação do fenol via processo Fenton modificado, utilizando-se como catalisadores Fe ²⁺ e Mn ²⁺ - pH 5.	97
Figura 5.4. Gráfico de contorno para concentração relativa (C/C ₀) de fenol em função da interação das variáveis [H ₂ O ₂] e [Fe ²⁺] (pH = 5, [Mn ²⁺] = 60 mg L ⁻¹ , t = 60 min).	97
Figura 5.5. Perfil dos valores preditivos e função de desejabilidade.	99
Figura 6.1. Gráfico de Pareto do delineamento experimental utilizado (Box- Behnken) obtido para a degradação da trimetoprima (TMP) via processo Fenton modificado, utilizando-se como catalisadores Fe ²⁺ e Mn ²⁺ .	117

Figura 6.2. Gráfico de contorno para concentração relativa (C/C_0) de trimetoprima (TMP) em função da interação das variáveis $[Mn^{2+}]$ e pH ($[H_2O_2] = 150 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 45 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 90 \text{ min}$).....	118
Figura 6.3. Gráfico da média global da concentração relativa de trimetoprima (TMP) em todas as corridas testadas, para os três níveis testados da $[Mn^{2+}]$	120
Figura 6.4. Gráfico da média global da concentração relativa de sulfametoxazol (SMX) em todas as corridas testadas, para os três níveis testados de Mn^{2+}	121
Figura 6.5. Gráfico da média global da concentração relativa de sulfametoxazol (SMX) em todas as corridas testadas, para os três níveis testados de pH.	122
Figura 6.6. Perfil dos valores preditivos e função de desejabilidade para a degradação do micropoluente emergente trimetoprima (TMP).	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Resumo dos sistemas e processos oxidativos avançados (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).....	30
Tabela 3.2. Número de ensaios requeridos para a realização dos delineamentos Composto Central e Box-Behnken (NIST/SEMATECH, 2012)	44
Tabela 4.1. Arranjo experimental ensaiado para o poluente ácidos húmicos	60
Tabela 4.2. Matriz de valores com o pH inicial das corridas (pH ₀), das concentrações de H ₂ O ₂ , Fe, Mn e do tempo de reação (t) no Delineamento Composto Central.....	61
Tabela 4.3. Composição aproximada do minério de ferro utilizado	62
Tabela 4.4. Fatores e níveis do delineamento composto central com suas respectivas eficiências de degradação utilizando-se como fonte de ferro o Fe ₂ SO ₄ .7H ₂ O (Fe ²⁺) e a fonte de manganês o MnO ₂ (Mn ⁴⁺)	65
Tabela 4.5. Fatores e níveis do delineamento composto central com suas respectivas eficiências de degradação utilizando-se como fonte de ferro a Hematita-Fe ₂ O ₃ (Fe ³⁺) e a fonte de manganês o MnO ₂ (Mn ⁴⁺)	66
Tabela 4.6. Análise de variância (ANOVA) do modelo completo de regressão para a eficiência de degradação dos ácidos húmicos tratados pelo processo Fenton modificado – Fe ²⁺	67
Tabela 4.7. Análise de variância (ANOVA) do modelo completo de regressão para a eficiência de degradação dos ácidos húmicos tratados utilizando-se o processo Fenton modificado – Fe ³⁺	68
Tabela 4.8. Coeficientes de regressão do modelo quadrático para eficiência de degradação dos ácidos húmicos tratados utilizando-se o processo Fenton modificado – Fe ²⁺ (Fe ₂ SO ₄ .7H ₂ O) e Mn ⁴⁺ (MnO ₂).....	68
Tabela 5.1. Resumo de trabalhos da literatura que utilizaram processo Fenton e Fenton modificado para a degradação de fenol e compostos fenólicos	86
Tabela 5.2. Arranjo experimental ensaiado para o poluente fenol.....	88
Tabela 5.3. Matriz de valores da [H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹), da [Fe ²⁺] (mg L ⁻¹), da [Mn ²⁺] (mg L ⁻¹) e do tempo de reação t (min) no delineamento Box-Behnken... ..	88
Tabela 5.4. Fatores e níveis do delineamento Box-Behnken com suas respectivas eficiências de degradação utilizando-se como fonte de ferro o Fe ₂ SO ₄ .7H ₂ O (Fe ²⁺) e a fonte de manganês o MnSO ₄ .H ₂ O (Mn ²⁺).....	90
Tabela 5.5. Análise de variância (ANOVA) do modelo completo de regressão para a eficiência de degradação do fenol tratado pelo processo Fenton modificado – pH 3	91
Tabela 5.6. Coeficientes de regressão do modelo quadrático para eficiência de degradação do fenol tratado pelo processo Fenton modificado – pH 3	92
Tabela 5.7. Análise de variância (ANOVA) do modelo completo de regressão para a eficiência de degradação do fenol tratado pelo processo Fenton modificado – pH 5	96
Tabela 5.8. Coeficientes de regressão do modelo quadrático para eficiência de degradação do fenol tratado pelo processo Fenton modificado – pH 5	96
Tabela 5.9. Comparação das condições estimadas para a degradação de fenol usando processo Fenton modificado, sob pH 3 e 5	100

Tabela 6.1. Resumo de trabalhos da literatura que utilizaram processo Fenton e Fenton modificado para a degradação de fármacos	109
Tabela 6.2. Arranjo experimental delineado para os micropoluentes SMX e TMP	111
Tabela 6.3. Matriz de valores de pH, das concentrações testadas de H_2O_2 (mg L^{-1}), Fe^{2+} (mg L^{-1}), Mn^{2+} (mg L^{-1}) e do tempo de reação t (min) no Delineamento Box-Behnken	112
Tabela 6.4. Fatores e níveis do delineamento Box-Behnken com suas respectivas eficiências de degradação e concentrações relativas utilizando-se como fonte de ferro o $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) e de manganês o $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Mn^{2+}) na degradação de trimetoprima (TMP) e sulfametoxazol (SMX).....	114
Tabela 6.5. Análise de variância (ANOVA) do modelo completo de regressão para a eficiência de degradação da trimetoprima (TMP) tratada pelo processo Fenton modificado.....	115
Tabela 6.6. Coeficientes de regressão do modelo quadrático para eficiência de degradação da trimetoprima (TMP) tratada pelo processo Fenton modificado.....	116
Tabela 6.7. Análise de variância (ANOVA) do modelo completo de regressão para a eficiência de degradação do sulfametoxazol (SMX) tratado pelo processo Fenton modificado.....	116

RESUMO

SARMENTO, Antover Panazzolo, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2013. **Uso do processo Fenton modificado para a degradação de compostos orgânicos.** Orientador: Alisson Carraro Borges. Coorientadores: Antonio Teixeira de Matos e Lincoln Lucílio Romualdo.

Na engenharia de meio ambiente, convencionou-se usar o termo micropoluentes orgânicos para toda a gama de substâncias orgânicas resistentes à degradação biológica, destaque para diversos resíduos químicos industriais, surfactantes, defensivos agrícolas, esteroides, hormônios, produtos de higiene, beleza e limpeza. Tais poluentes, devido a sua não biodegradabilidade e, de modo geral, elevada toxicidade, podem ser responsáveis ou contribuem para afetar os organismos aquáticos, alterar as características organolépticas da água e prejudicar a saúde humana. Os sistemas convencionais de tratamento de águas apresentam, via de regra, desempenho insatisfatório na remoção de micropoluentes. Uma alternativa para a mitigação desses contaminantes são os processos oxidativos avançados, baseados na reação Fenton (convencional e modificado). Objetivou-se, neste estudo, avaliar a eficiência de processos do tipo Fenton modificado na degradação de três diferentes tipos de micropoluentes orgânicos: (i) substâncias húmicas (ácido húmico), (ii) fenol e (iii) fármacos (trimetoprima e sulfametoxazol). Num primeiro momento, objetivou-se avaliar a aplicabilidade de se utilizar o Mn^{4+} como catalisador coadjuvante na reação Fenton e, também, a substituição de Fe^{2+} por Fe^{3+} , na degradação de ácido húmico. Verificado que o Mn^{4+} e o Fe^{3+} não contribuíram para a melhoria da eficiência de degradação, em um segundo experimento, ao se degradar fenol, determinou-se como fonte de ferro, o Fe^{2+} , sendo utilizado como catalisador coadjuvante da reação o Mn^{2+} . Considerando-se o comportamento diferenciado do Mn^{2+} em pHs diferentes (3 e 5), evidenciado em experimento anterior, num terceiro experimento de degradação de fármacos continuou-se a utilizar o Fe^{2+} e o Mn^{2+} , tendo sido confirmada a interação positiva entre o Mn^{2+} e o pH. Em todos os experimentos analisou-se a influência dos fatores pH, concentração de reagentes e tempo de reação, sendo as inferências estabelecidas utilizando-se

análise de variância, gráfico de Pareto, método de superfície de resposta e função de deseabilidade. O nível de significância das análises estatísticas foi de 5%. A condição ideal para a degradação de ácido húmico prevista é: pH 5, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 210 mg L^{-1} , $[\text{Fe}^{2+}]$ de 30 mg L^{-1} e tempo de reação de 120 min. As condições ótimas para a degradação do fenol em pHs mais ácidos (3) foram: $[\text{H}_2\text{O}_2]$ em 210 mg L^{-1} , $[\text{Fe}^{2+}]$ em 20, 40 ou 60 mg L^{-1} , $[\text{Mn}^{2+}]$ em 60 mg L^{-1} e o tempo de reação em 90 min; em pHs menos ácidos (5), observou-se que o processo Fenton convencional foi a alternativa mais eficiente, sendo a condição ótima: $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 90 mg L^{-1} , $[\text{Fe}^{2+}]$ de 20 mg L^{-1} e tempo de reação de 30 min. A condição ótima para a degradação da trimetoprima foi pH igual a 5, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 180 mg L^{-1} , $[\text{Fe}^{2+}]$ de 45 mg L^{-1} e o tempo de reação de 30 min. Concluiu-se que, de modo geral, o Mn^{4+} e o Fe^{3+} não proporcionaram bom rendimento ao processo Fenton, que é possível utilizar o Mn^{2+} , caso o substrato a ser tratado apresente baixo pH (3) e tanto o processo Fenton como o Fenton modificado proporcionam elevada eficiência na degradação de micropoluentes.

ABSTRACT

SARMENTO, Antover Panazzolo, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2013. **Usage of modified Fenton process in organic compounds degradation.** Adviser: Alisson Carraro Borges. Co-advisers: Antonio Teixeira de Matos and Lincoln Lucílio Romualdo.

In environmental engineering, it was agreed to use the term organic microcontaminants for the full range of organic substances resistant to biological degradation, highlighting various industrial chemicals, surfactants, pesticides, steroids, hormones and hygiene, beauty and cleaning products. These pollutants, because they are not biodegradable and present high toxicity, may be responsible or contribute to affect the organisms in the water, alter the organoleptic water characteristics and damage human health. The conventional water treatment, generally, presents unsatisfactory performance in the removal of micropollutants. An alternative to mitigate these contaminants are the advanced oxidation processes, which are based on the Fenton reaction (conventional and modified). The objective of this study was to evaluate the efficiency of modified Fenton processes in the degradation of three different types of organic micropollutants: (i) humic substances (humic acid), (ii) phenol and (iii) drugs (trimethoprim and sulfamethoxazole). At first, it was aimed the evaluation of Mn^{4+} usage as catalyst supporting to the Fenton reaction, and also the Fe^{2+} replacement with Fe^{3+} , in humic acid degradation. Verified that Mn^{4+} and Fe^{3+} did not contribute to improve the degradation efficiency, in a second experiment, degrading phenol, Fe^{2+} was determined as a source of iron and Mn^{2+} was used as a catalyst supporting to the reaction. Previously, it was verified that Mn^{2+} presents different behavior in different pH (3 and 5), in a third experiment of drugs degradation it was used Fe^{2+} and Mn^{2+} , confirming the interaction between Mn^{2+} and the pH. All experiments analyzed the influence of the factors pH, reagent concentration and reaction time. The inferences were conducted using variance analysis, Pareto chart, response surface method and desirability function. The significance level of the statistical analyzes was 5%. The optimal condition for the humic acid degradation predicted is: pH 5, $[H_2O_2]$ 210 mg L⁻¹, $[Fe^{2+}]$ 30 mg L⁻¹ and reaction time of 120 min. The

optimum conditions for the phenol degradation in more acidic pH (3) was: $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 210 mg L^{-1} , $[\text{Fe}^{2+}]$ 20, 40 or 60 mg L^{-1} , $[\text{Mn}^{2+}]$ 60 mg L^{-1} and reaction time of 90 min, in less acid pH (5) it was observed that the conventional Fenton process was a more efficient alternative, being the optimum condition: $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 90 mg L^{-1} , $[\text{Fe}^{2+}]$ 20 mg L^{-1} and reaction time of 30 min. The optimum condition for the trimethoprim degradation was: pH 5, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 180 mg L^{-1} , $[\text{Fe}^{2+}]$ 45 mg L^{-1} and the reaction time of 30 min. This thesis concluded that the Mn^{4+} and Fe^{3+} do not show efficiency in the Fenton process, is possible to use Mn^{2+} when the substrate to be treated exhibit lower pH (3) and both, the Fenton modified and Fenton processes, presented high degradation efficiency.

1. INTRODUÇÃO

Há um crescente interesse, sobretudo a partir da última década, em pesquisas e no desenvolvimento de novas tecnologias direcionadas à minimização dos efeitos prejudiciais causados por águas residuárias de difícil tratamento.

Águas residuárias contaminadas por compostos orgânicos são um problema ambiental para o qual diversas tecnologias já se encontram disponíveis, envolvendo tratamento biológico, processos de adsorção, coagulação e alguns tratamentos físico-químicos específicos. No entanto, esses processos não são capazes de tratar de forma eficiente a ampla variedade de efluentes, baseada na composição química do contaminante dominante, como por exemplo: (i) orgânicos refratários, de alta estabilidade e de difícil oxidação; (ii) compostos não-biodegradáveis; (iii) compostos xenobióticos, que são tóxicos para microorganismos e (iv) outros de difícil remoção. Substâncias húmicas, compostos fenólicos e fármacos presentes em mananciais de água doce, em águas de abastecimento e em águas residuárias, são, nos últimos anos, alvo de muita pesquisa.

As substâncias húmicas (SHs) são produtos de processos biológicos naturais de degradação. STEVENSON (1994) define SHs como polieletrólitos orgânicos naturais formados por fortes alterações da matéria orgânica, como a degradação de restos de plantas e animais.

O interesse por pesquisar as SHs vem do fato de que a presença destes compostos pode causar uma gama diversa de problemas, como por exemplo a cor em águas de abastecimento, odor e sabor, dependendo dos compostos presentes. Além das alterações organolépticas descritas anteriormente, existe também, segundo RATNAWEERA *et al.* (1999), a possibilidade de formação de subprodutos tóxicos da desinfecção que apresentam potencial cancerígeno, mutagênico ou teratogênico.

Cerca de 50~60% da matéria orgânica presente em águas naturais encontra-se na forma de substâncias húmicas dissolvidas. Em geral, essas substâncias apresentam-se como misturas polidispersivas de diferentes tamanhos

moleculares com composição, estrutura e funcionalidade variadas (MORAES *et al.*, 2004).

Os compostos fenólicos podem ser encontrados em pequenas concentrações na natureza, formados por processos biogeoquímicos e durante os processos de humificação no solo (YABE *et al.*, 2000). Contudo, devido aos avanços tecnológicos na agricultura, medicina, indústrias farmacêutica e química, hoje são utilizados em larga escala, sendo encontrados em concentrações preocupantes em águas superficiais (PEREIRA, 2004; MICHALOWICZ; DUDA, 2007; ZHONG *et al.*, 2010), podendo, dessa forma, causar problemas de poluição ambiental e desequilíbrio no ecossistema.

Na área da saúde, tanto humana quanto animal, os fármacos, em especial os antibióticos, têm se destacado pelo excessivo consumo, já que nunca se usou tantos remédios como se está se usando, atualmente. Após o uso, ocorre a excreção natural de parte do fármaco administrado, liberando, assim, nos esgotos, elevadas quantidades de antibióticos o que irá provocar contaminação dos corpos de água, da fauna e flora (SANTOS *et al.*, 2001; SILVA, 2012).

Diversos trabalhos relatam a presença desses micropoluentes em águas superficiais, ambientes marinhos e sedimentos, decorrentes de sua contaminação com esgoto sanitário, hospitalar, industrial e lixiviados de aterros. Estes começam a ser conhecidos por contaminantes emergentes. Com base nas evidências observadas em estudos envolvendo diversas espécies de seres vivos, acredita-se que estes micropoluentes possam causar alterações na saúde humana envolvendo o sistema reprodutivo, tais como câncer de mama e de testículo, além da infertilidade (PAL *et al.*, 2010; SILVA; COLLINS, 2011; SOUZA, 2011).

A oxidação química pode ser considerada solução plausível no tratamento de águas residuárias contendo compostos orgânicos recalcitrantes, bem como SHs, compostos fenólicos e fármacos em águas de abastecimento, por essa razão, estudos aprofundados sobre o tema tornam-se urgentes.

Embora o uso de oxidantes fortes no tratamento de água seja relatado desde o final do século XIX, o termo processos oxidativos avançados (POAs) pode ser considerado recente. Os POAs caracterizam-se por transformar contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos,

principalmente por meio de espécies transitórias como os radicais hidroxila (OH^{\bullet}), que possuem elevado potencial de oxidação-redução. São processos não seletivos e possuem meia vida curta (TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003).

Os radicais hidroxila, principais responsáveis pela oxidação dos compostos orgânicos, podem ser gerados por vários processos químicos. O alto potencial padrão de redução dos radicais hidroxila ($E_0 = 2,80 \text{ V}$), menor apenas que o do flúor, torna os sistemas que geram esses radicais muito eficientes na oxidação de contaminantes orgânicos em meio aquoso.

O sistema Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), proposto por H. J. H. Fenton (FENTON, 1894) é um dos sistemas que tem sido extensivamente estudado nos últimos anos, em processos de degradação de diferentes contaminantes em meio aquoso.

O processo denominado “Fenton modificado”, “tipo Fenton” ou “Fenton-like” é aquele que tem a formação de radicais hidroxila a partir de peróxido de hidrogênio e outros metais de transição, que não o ferro ferroso (Fe^{2+}), sendo os mais conhecidos o ferro férrico (Fe^{3+}), o cobre, o manganês e o cobalto (ENSING *et al.*, 2003; BRITO; SILVA, 2012; HASHEMIAN, 2013; PHAM *et al.*, 2013).

Com base no apresentado, verificou-se a aplicabilidade da utilização do processo Fenton modificado na degradação de ácido húmico, fenol, trimetoprima e sulfametoxazol.

Neste trabalho, elaborado na forma de capítulos, após uma breve introdução e justificativa sobre o tema central (Capítulo 1), estão apresentados os seus objetivos gerais e específicos (Capítulo 2). No Capítulo 3, expõe-se uma ampla revisão de literatura sobre o assunto, com o intuito de apresentar o estado da arte sobre os micropoluentes (ácido húmico, fenol e fármacos), processos oxidativos avançados (Fenton e Fenton modificado) e delineamentos experimentais (Composto Central e Box-Behnken). Nos Capítulos 4, 5 e 6 estão apresentados artigos referentes aos experimentos realizados em laboratório. Os capítulos possuem continuidade experimental e temática, sendo que a cada experimento realizado, repensou-se o delineamento e condições experimentais dos próximos. Para melhor compreensão do texto, cada capítulo contém: Resumo, Abstract, Introdução, Metodologia, Resultados e Discussão, Conclusões e Referências.

No Capítulo 4, o Fenton modificado, baseia-se no processo Fenton convencional ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), tendo sido avaliada a adição do catalisador Mn^{4+} (MnO_2 , dióxido de manganês) na reação, e posteriormente a substituição do Fe^{2+} ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sulfato ferroso heptahidratado) por Fe^{3+} (Fe_2O_3 , hematita ou óxido férrico), na degradação de ácido húmico.

Visto que a utilização do Fe^{3+} não resultou em melhores eficiências no processo, no Capítulo 5, com base no processo Fenton (Fe^{2+}), avaliou-se a adição de Mn^{2+} ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sulfato de manganês monohidratado) como catalisador da reação na degradação de fenol.

No Capítulo 6, após se verificar que a utilização de Mn^{2+} como catalisador em determinadas concentrações e condições operacionais (pH mais ácido) resultou em boas eficiências, avaliaram-se nos processos Fenton convencional e modificado, tanto a adição de Mn^{2+} como catalisador da reação, quanto a substituição do Fe^{2+} pelo Mn^{2+} na degradação de fármacos (trimetoprima e sulfametoxazol).

2. OBJETIVOS

No presente estudo, objetivou-se avaliar a degradação de micropoluentes utilizando-se processos oxidativos avançados por sistema Fenton modificado. Foram estabelecidos ainda, os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a eficiência de degradação do ácido húmico via processo Fenton modificado analisando a influência do pH inicial da água contaminada; da concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2); da concentração de ferro utilizando-se duas fontes: (i) sulfato ferroso heptahidratado ($Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$), (ii) minério de ferro - hematita (Fe_2O_3); da inserção e concentração de um outro catalisador, manganês (MnO_2); e do tempo de reação no reator.

- Avaliar a eficiência de degradação do poluente fenol via processo Fenton modificado, analisando-se a influência do pH inicial da água contaminada; a concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2); da concentração de ferro utilizando-se sulfato ferroso heptahidratado ($Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$); da inserção e concentração de um outro catalisador, o manganês, utilizando-se sulfato de manganês monohidratado ($MnSO_4 \cdot H_2O$) e do tempo de reação no reator.

- Avaliar a eficiência de degradação dos micropoluentes trimetoprima (TMP) e sulfametoxazol (SMX), via processo Fenton modificado, analisando-se a influência do pH inicial da água contaminada; da concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2); da concentração de ferro, utilizando-se sulfato ferroso heptahidratado ($Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$); da inserção e concentração de um outro catalisador, o manganês, utilizando-se sulfato de manganês monohidratado ($MnSO_4 \cdot H_2O$) e do tempo de reação no reator.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Micropoluentes

Os problemas ambientais podem ser considerados como uma das grandes dificuldades dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Decorre isso de uma gama de fatores, como o mau uso dos recursos naturais, a ineficiência da legislação e a falta de consciência ambiental. Além disso, cabe acrescentar que a ausência de conhecimento em relação aos prejuízos no uso de uma série de compostos, ou mesmo de procedimentos, contribuem para o agravamento dos problemas ambientais (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Uma grande variedade de compostos orgânicos é detectada em esgotos domésticos, bem como em efluentes industriais e alguns problemas estão começando a surgir em decorrência disso, afetando algumas estações de tratamento de águas (abastecimento e residuárias) em razão de sua resistência à biodegradação (recalcitrância) e/ou por afetarem processos onde microorganismos estejam envolvidos, o que decorre de possíveis efeitos tóxicos (STASINAKIS, 2008).

3.1.1. Substâncias Húmicas

A estrutura das substâncias húmicas (SH) apresenta complexidade e heterogeneidade molecular dependendo fortemente da origem, dos mecanismos de decomposição e das condições nas quais a matéria orgânica desenvolve o processo de humificação. Além disso, sabe-se que fatores como pH, força iônica do meio, irradiação, presença de moléculas orgânicas e inorgânicas, influenciam na sua composição, reatividade e estrutura (ZÚÑIGA, 2006).

As substâncias húmicas compreendem três frações principais, que são distinguidas pelas suas propriedades de solubilidade. Os ácidos húmicos são solúveis em meio básico, mas insolúveis em meio ácido, enquanto os ácidos fúlvicos são solúveis tanto em meio básico quanto ácido. As huminas não são

facilmente solubilizadas nem em meio básico e nem em meio ácido (TIPPING, 2002).

As SHs resultam da decomposição de resíduos de plantas e animais, são encontradas nos solos, em sedimentos e na água. Em sistemas aquáticos, as SHs podem ser geradas, conforme citado acima, pela decomposição dos resíduos de plantas e animais, sendo carregadas até os cursos d'água ou infiltradas no solo, vindo a contaminar mananciais subterrâneos, bem como, produzidas *in situ* pela degradação de algas e processos biológicos.

O fracionamento químico das substâncias húmicas possibilita a obtenção das frações ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e huminas, que apresentam solubilidade diferenciada em soluções aquosas de extratos de solos, em distintos níveis de pH. Cada uma dessas frações pode ser considerada como formada por uma série de moléculas de tamanhos diferentes e a maioria delas não possui a mesma configuração estrutural ou grupos reativos na mesma posição (TAN, 2003).

Os ácidos fúlvicos, de menor massa molecular, apresentam maiores conteúdos de oxigênio, mas menores conteúdos de carbono do que os ácidos húmicos de maior massa molecular. Além disso, a acidez total, proveniente dos grupos hidroxílicos e carboxílicos, principalmente, é consideravelmente superior nos ácidos fúlvicos em relação aos ácidos húmicos. A humina, de elevada massa molecular, é considerada a fração mais estável e participa nos complexos argilo-húmicos e organometálicos (SILVA FILHO; SILVA, 2002; TAN, 2003).

De forma geral, pode-se resumir o isolamento das substâncias húmicas da seguinte forma: por extração alcalina a fração humina, que é insolúvel, ficará separada das frações de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos, que ficarão no extrato alcalino. Este extrato alcalino, após ser acidificado, poderá separar a fração ácidos húmicos, insolúvel, da fração ácidos fúlvicos solúvel em meio ácido. Os ácidos húmicos ainda podem ser separados em ácido himatomelanico através de extração com álcool, ácidos húmico cinza (insolúvel) e marrom (solúvel), redissolvendo o ácido húmico precipitado em base com adição de eletrólitos, esquema representativo do isolamento das frações húmicas supracitadas pode ser visualizado na Figura 3.1 (TIPPING, 2002; QUEIROZ, 2007).

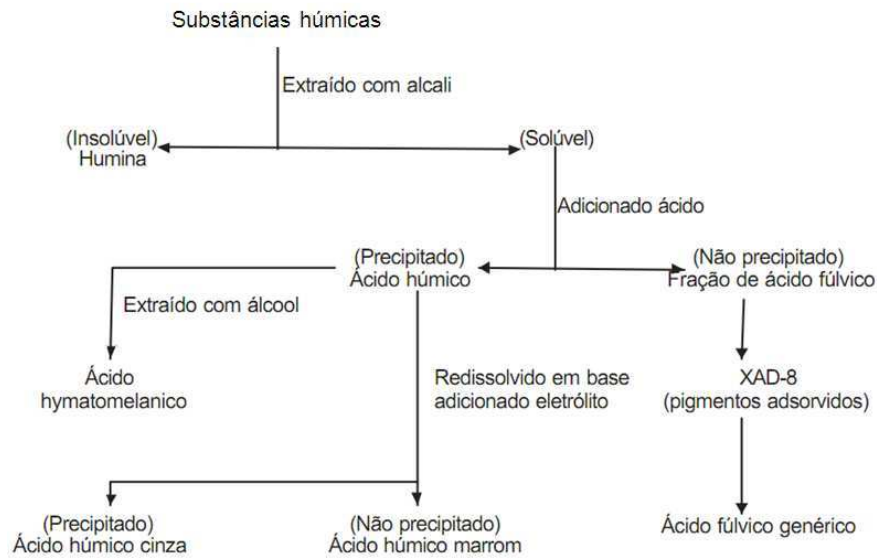


Figura 3.1. Esquema para o fracionamento da matéria orgânica do solo (húmus) a partir de sua solubilidade em meio alcalino ou ácido (TIPPING, 2002; QUEIROZ, 2007).

A matéria orgânica dissolvida (MOD) é a parcela de maior interesse no tratamento de água, uma vez que a matéria orgânica particulada é facilmente removida por processos convencionais, incluindo a coagulação e filtração (SANTOS, 2009).

Os ácidos húmicos são de grande importância ao meio ambiente e sua presença propicia melhores condições para germinação de sementes, já que a sua coloração escura aumenta a retenção de calor no meio, bem como o incremento de CTC (capacidade de troca catiônica) que protege e disponibiliza cátions e ânions as plantas (SILVA FILHO; SILVA, 2002). Além disso, contribuem para a diminuição na erosão dos solos devido a sua alta capacidade de retenção de água, tendo em vista que, ao se combinarem com minerais e argilas, formam agregados que ajudam na cimentação das partículas do solo (PRADO *et al.*, 1999) e, com isso, a formação de macro e microporos no meio.

Esses ácidos podem ser lixiviados do solo para sistemas aquosos devido a sua grande solubilidade, favorecendo a distribuição de contaminantes em águas naturais, podendo representar, dessa forma, significativo risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas (KOOPAL *et al.*, 2004). A presença dos ácidos húmicos em sistemas aquáticos pode vir a afetar os organismos na água, devido a sua não biodegradabilidade, levando até mesmo à formação de complexos com

metais pesados e pesticidas que interagem com poluentes orgânicos, alterando as características organolépticas da água, atribuindo-lhe cor amarelada, elevando sua turbidez e dando-lhe gosto indesejável e odor (BRATSKAYA *et al.*, 2004).

Outros problemas podem ser associados à presença de SHs em meio aquoso, sua presença também tem sido relacionada a problemas de corrosão em sistemas de distribuição e interferem nos processos de desmineralização, proporcionando saturação acelerada das resinas trocadoras de íons ou colmatação das membranas. As SHs são, também, fortemente adsorvidas em carvão ativado reduzindo seu tempo de vida e tornando-o sem utilidade para a remoção de poluentes (DE JULIO *et al.*, 2006).

As unidades de tratamento de água para o abastecimento público são usualmente projetadas para utilizar águas com certas características mínimas. Geralmente a qualidade da água está muito abaixo dos padrões e, nesses casos, deverá ser submetida à etapa de desinfecção na maioria das vezes com a utilização de produtos à base de cloro por serem baratos e eficazes. Porém, nessa etapa pode ocorrer a formação de “subprodutos de desinfecção” de acordo com o desinfetante utilizado, a presença de material orgânico, íons brometo e outros fatores ambientais (BRUM, 2005).

A presença de substâncias húmicas proporciona coloração na água que varia de amarelo escuro a preto, dependendo de sua concentração. Além disso, quando se realiza a desinfecção das águas por meio de cloração, há a formação de produtos carcinogênicos como consequência da reação do ácido húmico com o cloro. Os produtos carcinogênicos desta reação são os trihalometanos (THMs), ácidos haloacéticos (AHAs) e outros compostos orgânicos halogenados (JUHNA *et al.*, 2003).

Conforme já foi constatado em alguns estudos, a formação dos subprodutos de desinfecção é proporcional ao número de grupamentos aromáticos presentes nos compostos orgânicos contidos na água. Esta constatação baseia-se no resultado de uma pesquisa realizada em rios localizados nos EUA que mostra que os ácidos húmicos consomem maior quantidade de cloro e, conseqüentemente, formam mais THMs e AHAs do que o ácido fúlvico (SINGER, 1999).

A maioria dessas substâncias húmicas contém radicais cetona, os quais podem causar a formação de halofórmios, após a reação com o cloro (MEYER, 1994). Os ácidos húmicos e fúlvicos são denominados “precursores” dos THMs, que são basicamente: CHCl_3 (triclorometano - clorofórmio), CHBrCl_2 (bromodiclorometano), CHBr_2Cl (dibromoclorometano), CHBr_3 (tribromometano - bromofórmio); CHCl_2I (dicloroiodometano); CHBrClI (bromocloroiodometano); CHClI_2 (clorodiiodometano); CHBr_2I (dibromoiodometano); CHBrI_2 (bromodiiodometano) e CHI_3 (triiodometano - iodofórmio) (SYMONS *et al.*, 1981).

De modo geral, os THMs resultam de reações do cloro com precursores (SHs) e formam outros subprodutos. Na Figura 3.2 é mostrado um exemplo de formação do clorofórmio (triclorometano). As cetonas de estrutura geral RCOCH_3 , quando tratadas com soluções contendo cloro em meio básico, sofrem a conhecida reação halofórmica, por meio do mecanismo de adição-eliminação à carbonila, originando ânion carboxilato e clorofórmio (FRANQUINI, 2010).

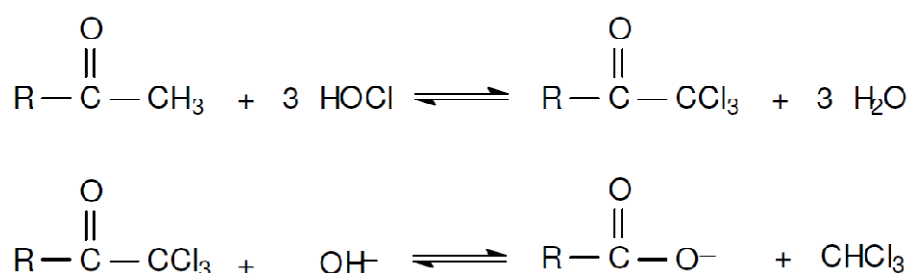


Figura 3.2. Formação de THMs a partir de ácidos húmicos e cloro (FRANQUINI, 2010).

Entre os compostos relacionados acima, os que têm concentração mais expressiva em água potável são os quatro primeiros: triclorometano, bromodiclorometano, dibromoclorometano e tribromometano. Portanto, quando se faz referência aos THMs, na realidade estão sendo mencionados os quatro compostos citados (SYMONS *et al.*, 1981). O THM mais facilmente detectável é o clorofórmio (MEYER, 1994).

De acordo com a Portaria nº 2914, de 2011, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011b), a concentração máxima permitida de THMs, em água para abastecimento público no Brasil, é de $100 \mu\text{g L}^{-1}$.

3.1.2. Fenol

Os fenóis são compostos que apresentam o grupo hidroxila (OH) ligado diretamente a um átomo de carbono do anel aromático. Apesar de serem estruturalmente semelhantes aos alcoóis, os fenóis são ácidos muito mais fortes, sendo isso explicado pela teoria da ressonância. Outros nomes para a mesma substância incluem: benzenol, ácido carbólico, ácido fênico, ácido fenílico, hidroxibenzeno e monohidroxibenzeno.

Sua fórmula molecular é C_6H_5OH (Figura 3.3). Geralmente os fenóis são sólidos, cristalinos, tóxicos, cáusticos e pouco solúveis em água (SOLOMONS; FRYHLE, 2009).

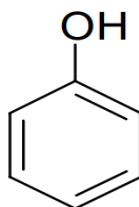


Figura 3.3. Estrutura química do fenol.

Os compostos fenólicos caracterizam-se pela presença de hidroxila (OH⁻) diretamente ligada a um anel benzênico e fazem parte da composição de vários efluentes industriais, tais como, os da indústria de beneficiamento da castanha de caju, processamento de frutos de cafeeiro, das refinarias de petróleo, de indústrias têxteis, de papel e celulose, de azeite de oliva e fundições de metais entre outros (VINCIGUERRA *et al.*, 1995; GARCÍA *et al.*, 2000; ASSADI; JAHANGIRI, 2001; FIA *et al.*, 2010; SHARMA; GUPTA, 2012).

No ambiente aquático, os compostos fenólicos podem ser formados como subprodutos de reações de degradação de substâncias naturais ou estarem presentes em razão de contaminações provocadas por práticas agrícolas ou atividades industriais (FIA *et al.*, 2010). Em estações de tratamento de água, se o fenol estiver presente na etapa de cloração, pode haver a formação de clorofenóis, que produzem sabor e odor na água (ALMEIDA *et al.*, 1998; CETESB, 2009). As concentrações que podem causar algum efeito à saúde são superiores àquelas que

alteram o sabor e o odor da água, o que reduz os riscos de problemas sanitários ocasionados pela presença dessas substâncias (HUBER; TÁPIA, 2012).

Contudo, os fenóis são compostos ácidos, com efeitos carcinogênicos e mutagênicos, cuja presença no meio ambiente pode causar sérios danos ao mesmo e, conseqüentemente, ao homem. Estes compostos são extremamente tóxicos, tanto por ingestão como por inalação, ainda que em baixas concentrações (1 mg L^{-1}) (PRIETO *et al.*, 2002; PINHEIRO *et al.*, 2010). Os compostos fenólicos são considerados muito tóxicos ao ser humano na exposição oral, sendo a dose letal estimada em cerca de 70 mg kg^{-1} para adultos. Os sinais e sintomas da exposição aguda incluem respiração irregular, fraqueza muscular, perda da coordenação, convulsões e coma. A exposição prolongada, intoxicação crônica ao composto, pode produzir efeitos hepáticos, emagrecimento progressivo, diarreia, vertigem, salivação, coloração escura da urina e irritação gástrica (CETESB, 2010).

No Brasil, o Ministério da Saúde, pela Portaria nº 36 de 1990, determinou que o limite máximo de fenóis totais em água destinada ao abastecimento público é de $0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, para que não haja a geração de maus odores. Atualmente a portaria em voga é a Portaria nº 2914 de 2011, na qual não se faz referência a fenóis totais e sim a seus derivados (pentaclorofenol - $9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, triclorofenol - $0,2 \text{ mg L}^{-1}$) (BRASIL, 1990; 2011b). O valor máximo admitido em águas subterrâneas destinadas ao consumo humano, conforme preconizado na Resolução nº 396 do CONAMA de 2008, é de $3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2008). Na Resolução nº 430 do CONAMA de 2011 estabeleceu-se $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de fenóis a concentração máxima para o lançamento de qualquer tipo de efluente em corpos hídricos (BRASIL, 2011a).

3.1.3. Fármacos

Atualmente, estão sendo encontrados resíduos de fármacos e seus metabólitos no meio ambiente, detectados em diferentes compartimentos ambientais, com especial preocupação em cursos d'água, águas subterrâneas e efluentes (BRENNER, 2009; HÖRSING *et al.*, 2011). Juntamente com

disruptores endócrinos, pesticidas, surfactantes, produtos de cuidados pessoais e outros, os resíduos de fármacos começam a serem denominados “contaminantes emergentes” (ESPLUGAS *et al.*, 2007; VERLICCHI *et al.*, 2010).

Em relação aos problemas ambientais, os antibióticos são a classe de fármacos residuais que vêm merecendo grande destaque, uma vez que suas ocorrências no meio ambiente, bem como seus possíveis efeitos sobre a biota, ainda vêm sendo estudados (AMORIM; ANDRADE, 2011).

Os problemas associados à contaminação de antibióticos no meio aquoso não se resumem no fato de sua persistência no meio ambiente, mas também por serem usados em grandes quantidades, tanto na medicina humana como na medicina veterinária, o que gera um aporte contínuo ao meio ambiente (VERLICCHI *et al.*, 2010; GROS *et al.*, 2013).

De modo geral, os antibióticos são persistentes no meio ambiente e, sendo substâncias biologicamente ativas, podem desencadear efeitos farmacodinâmicos em organismos aquáticos, alterando a biodiversidade e o equilíbrio de ecossistemas aquáticos, bem como proliferando bactérias resistentes (GROS *et al.*, 2013).

Os antibióticos sulfametoxazol (SMX – Figura 3.4) e trimetoprima (TMP - Figura 3.5) são utilizados frequentemente no setor da agrícola para o tratamento de infecções respiratórias e mastite (HÄRTEL *et al.*, 2004; PYÖRÄLÄ, 2009). Em humanos, são muito utilizados para o tratamento de infecções bacterianas do trato respiratório, urinário, gastrintestinais, de genitais, pele, tecidos entre outras (MONTANARO, 1998; STRAUB, 2013).

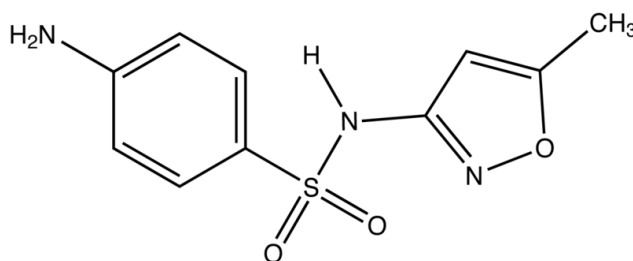


Figura 3.4. Estrutura química do sulfametoxazol.

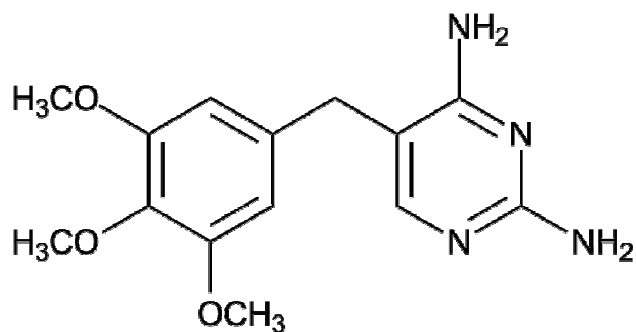


Figura 3.5. Estrutura química da trimetoprima.

As principais fontes de fármacos aportados em águas superficiais são os efluentes de estações de tratamento de esgoto e, ou, lançamento bruto de efluentes nos corpos hídricos. Até mesmo na água para consumo humano estão sendo encontradas reduzidas concentrações de fármacos, entretanto são muitas as incertezas que cercam a questão de quais quantidades seriam completamente inofensivas (LI *et al.*, 2008; SEIFRTOVÁ *et al.*, 2009; ROIG *et al.*, 2012).

3.2. Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados estão sendo amplamente utilizados na remoção de compostos orgânicos recalcitrantes constituintes de efluentes domésticos e industriais. Dentre os poluentes, podem-se citar pesticidas, surfactantes, corantes, farmacêuticos e disruptores endócrinos (STASINAKIS, 2008).

A degradação oxidativa das substâncias húmicas advém da alta reatividade do radical livre OH^\bullet . O radical OH^\bullet produzido pela reação reage rapidamente com as substâncias orgânicas. Este radical tem provado ser efetivamente reativo com uma variedade de compostos como álcoois, éteres, fenóis clorados e pesticidas, presentes em soluções aquosas de águas residuárias (VIEIRA, 2008).

Radical livre, explicando-se de uma forma simplificada, são átomos ou moléculas nos quais, em qualquer das camadas eletrônicas, denominadas K, L, M e N, e subníveis s, p, d e f, haja número ímpar de elétrons. Justamente o não emparelhamento de elétrons na última camada é que confere alta reatividade a esses átomos ou moléculas (FERREIRA; MATSUBARA, 1997).

Um exemplo da reatividade do radical hidroxila é que este é cerca de 10^{14} vezes mais reativo que o íon hidroxila (CANTERLE, 2005). Os radicais livres são moléculas que contêm um número ímpar de elétrons. O elétron solitário é convencionalmente representado por “•”. Os radicais hidroxila são derivados químicos altamente reativos de curta duração (meia-vida de 10^{-9} segundos) (RIBEIRO *et al.*, 2005), porque buscam um elétron para formar um par. Na Figura 3.6 pode ser visualizado um esquema comparativo das estruturas do exterior orbital do íon hidroxila e do radical hidroxila. Maiores informações sobre os radicais livres estão apresentadas no item 3.3.2.

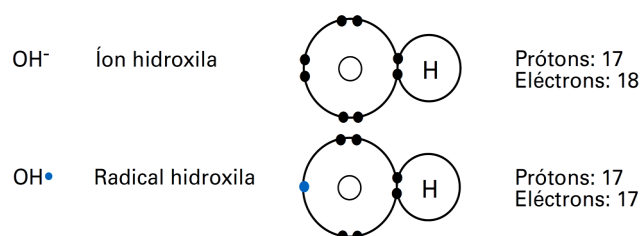


Figura 3.6. Esquema de comparação das estruturas do íon hidroxila e do radical hidroxila (ADITIVOS & INGREDIENTES, 2010).

3.2.1. Mecanismo de degradação oxidativa em POAs

O principal mecanismo de funcionamento em que se baseiam os POAs é a geração de radicais livres altamente reativos. Como exemplo, os radicais hidroxila são muito eficientes na degradação de compostos orgânicos, porque são eletrofílicos, que reagem de modo não seletivo e muito rápido com compostos orgânicos ricos em elétrons. Os radicais hidroxila apresentam um potencial de oxidação de 2,33 V e, comparados com outros oxidantes, têm elevadas taxas de reação de oxidação (GOGATE; PANDIT, 2004).

Uma vez gerado o radical hidroxila, este pode atacar os compostos orgânicos por meio de adição radicalar (Reação 3.1), abstração de hidrogênio (Reação 3.2) e transferência de elétron (Reação 3.3). Nas reações citadas, R será usado para exemplificar os compostos orgânicos (STASINAKIS, 2008).

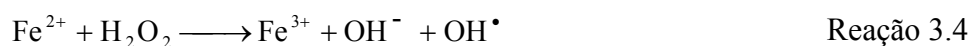




Os métodos de oxidação química podem resultar numa quase completa mineralização dos poluentes orgânicos, sendo efetivos para grande número de poluentes. A oxidação com reagentes do Fenton baseada no Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio é uma tecnologia comprovadamente efetiva para destruição de grande número de poluentes orgânicos perigosos (DUTTA *et al.*, 2001).

Nos ensaios de Fenton, conduzidos no final do século XIX, ficou demonstrado que as soluções de peróxido de hidrogênio e sais de ferro eram capazes de oxidar os ácidos tartárico e málico, além de outros compostos orgânicos (FENTON, 1894). Mais tarde, sugeriu-se que os radicais hidroxila eram formados no curso da reação, sendo os responsáveis pelos efeitos observados. Esses radicais podiam reagir logo por duas vias, a oxidação do Fe^{2+} e o ataque à matéria orgânica.

No processo Fenton, os radicais hidroxila (OH^{\bullet}) são gerados a partir da decomposição de H_2O_2 catalisada por íons Fe^{2+} . A formação do radical hidroxila é a etapa chave na reação de Fenton. Porém, várias outras reações importantes também ocorrem (RIOJA, 2009). As reações do tipo Fenton são baseadas na formação de radicais livres altamente reativos, como mostrado nas reações abaixo.



O radical hidroxila é o principal agente reativo no processo capaz de degradar grande número de substâncias orgânicas, por oxidação, sendo duas vezes mais reativo que o cloro. Sua posição no rol de potencial de oxidação é a segunda, somente inferior ao flúor (DUTTA *et al.*, 2001).

As principais variáveis que influenciam na eficiência do tratamento com Fenton são: concentração do ferro, concentração de H_2O_2 , relação H_2O_2/Fe ,

temperatura, pH e tempo de reação (KUSIC *et al.*, 2006; KHAMARUDDIN *et al.*, 2011; SU; WANG, 2011; ÁVILA *et al.*, 2013).

A concentração ótima de reagentes é fundamental para a eficácia do tratamento e varia de acordo com o tipo de efluente. A concentração de peróxido de hidrogênio é importante para que se obtenha melhor eficiência na degradação, enquanto a concentração de ferro é importante para a cinética da reação. A mínima concentração de íons ferrosos que permitem que a reação proceda dentro de um período razoável está entre 3 e 15 mg L⁻¹, independente da concentração de poluente orgânico. O H₂O₂ tanto quanto o Fe²⁺ podem reagir com os radicais hidroxila, de modo a inibir as reações de oxidação se algum deles não estiver em boa dosagem. Além disso, excesso de ferro produz um lodo indesejável ao final do tratamento, cuja remoção é dispendiosa (CHAMARRO *et al.*, 2001; KUSIC *et al.*, 2006; RIOJA, 2009).

Na Tabela 3.1 pode-se visualizar os diversos sistemas e processos oxidativos avançados, que podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou presença de catalisadores na forma sólida, além de poderem estar ou não sob irradiação (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Tabela 3.1. Resumo dos sistemas e processos oxidativos avançados (TEIXEIRA; JARDIM, 2004)

Sistema	Processo
Homogêneos sem Irradiação	Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)
	Ozonização (O ₃)
	Peroxiozonização (O ₃ /H ₂ O ₂)
Homogêneos com Irradiação	Foto-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)
	Fotólise do Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂ /UV)
	Foto-ozonização (O ₃ /UV)
Heterogêneos sem Irradiação	Foto-peroxiozonização (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV)
	Eletro-Fenton
Heterogêneos com Irradiação	Fotocatalítico (Catalisador/UV)
	Peroxi-fotocatálise (Catalisador/H ₂ O ₂ /UV)

Os sistemas e processos oxidativos avançados apresentam mecanismos diferenciados, porém como neste trabalho será abordada a utilização apenas do Fenton e Fenton modificado, a seguir, esses processos serão melhor discutidos.

3.2.2. Radicais livres

Conforme já definido, os radicais livres são átomos ou moléculas que apresentam um ou mais elétrons desemparelhados, esses elétrons desemparelhados são extremamente reativos (MARIANO *et al.*, 2009). Os radicais livres são intermediários reativos obtidos pela cisão homolítica da ligação covalente (SILVEIRA, 2010). Ocorrem na maioria das vezes na fase gasosa, mas também podem ocorrer em solução, principalmente em solventes não-polares e catalisadas pela luz ou pela decomposição de substâncias produtoras de radicais, como por exemplo, peróxidos (GUARINO, 2012).

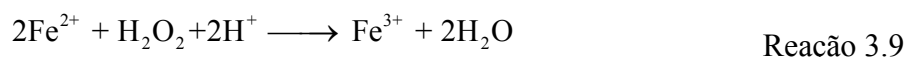
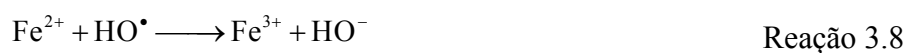
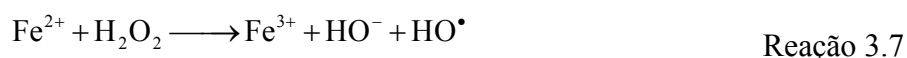
Por apresentarem elétron desemparelhado no orbital externo, as espécies radicalares têm a tendência de completar o orbital à custa de elétron “retirado” de outras moléculas. Esta propriedade é responsável por sua alta reatividade.

A maioria dos radicais livres é constituída por estruturas extremamente reativas e instáveis. Para se tornarem estáveis, os radicais livres capturam elétrons de outra molécula, transformando-a em outro radical. Uma vez iniciada uma reação de radicais, ela é muito rápida, devido ao estabelecimento de rápidas reações em cadeia. Os radicais hidroxila são eletrofílicos (têm afinidade por elétrons) que reagem rapidamente e, com quase todos os compostos orgânicos ricos em elétrons de forma não seletiva, atacam as moléculas pela abstração de hidrogênico. Porém, também podem atuar como nucleofílicos, acoplando-se em duplas ligações e anéis aromáticos (GOMES, 2009).

As reações que envolvem radicais livres normalmente são divididas em três categorias: (i) iniciação - são aquelas que resultam em crescimento líquido no número de radicais livres; (ii) propagação - são aquelas que, mesmo envolvendo radicais, o número total no meio reacional permanece o mesmo e (iii) finalização - são aquelas que resultam na diminuição do número total de radicais no meio reacional (SODERBERG, 2012).

Como salientado, a reação de Fenton é aquela cuja geração de radicais hidroxila é feita por decomposição de H_2O_2 catalisada por Fe^{2+} , em meio ácido, e pode ser vista na Reação 3.7. Na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado pode oxidar outro Fe^{2+} , tal como representado na Reação 3.8. Prótons

devem ser adicionados para que haja a formação de água (Reação 3.9) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).



Esta equação indica que a reação de Fenton é fortemente dependente do pH da solução. De fato, somente em condições ácidas, o oxidante reativo predominante é o OH^\bullet (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Dependendo da estrutura do contaminante orgânico, podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical hidroxila, tais como abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica a substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical.

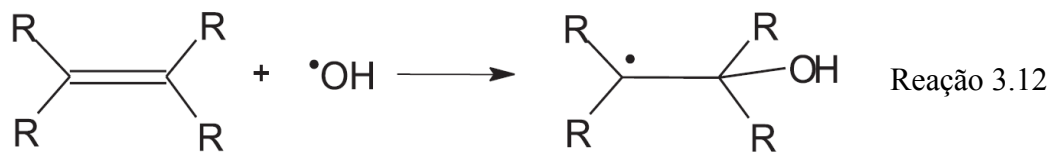
Abstração de átomo de hidrogênio

Os radicais hidroxila formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Reação 3.10). Posteriormente, ocorre adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido (Reação 3.11), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia, levando à degradação até CO_2 , água e sais inorgânicos. A reação por abstração de hidrogênio ocorre, geralmente, com hidrocarbonetos alifáticos.

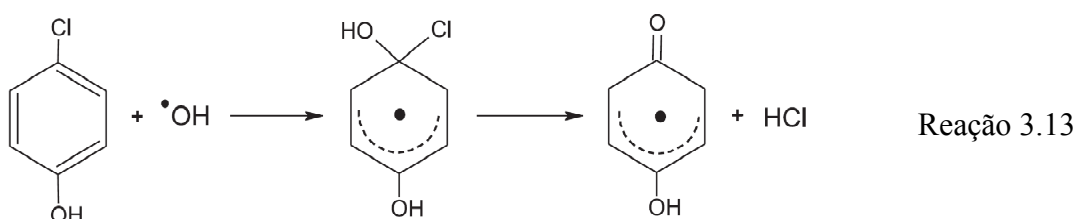


Adição eletrofílica

A adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos que contêm ligações π resulta na formação de radicais orgânicos, como mostrado na Reação 3.12. Ocorre, geralmente, com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos.



A rápida descloração de clorofenóis também é interpretada pela adição eletrofílica, gerando íons cloreto (Reação 3.13)



Transferência Eletrônica

Reações de transferência eletrônica ocorrem quando a adição eletrofílica e a abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (Reação 3.14).



Além destas, outras reações radiculares também podem ocorrer, no entanto são indesejáveis do ponto de vista de oxidação dos compostos orgânicos, pois consomem radicais $\cdot\text{OH}$, prejudicando a eficiência do processo, são as reações radical-radical, Reações 3.15 e 3.16.

Reações radical-radical

A predominância de uma ou outra reação dependerá de vários fatores, entre eles a presença e concentração do substrato orgânico, bem como sua recalcitrância.



3.2.3. Exemplo do mecanismo de degradação oxidativa

Para exemplificar, de modo mais completo, a degradação do fenol, segue apresentado na Figura 3.7 um exemplo de como ela ocorre. O primeiro passo da reação corresponde à hidroxilação do anel aromático pelo mecanismo de abstração do hidrogênio, no qual o fenol (hidroxibenzeno) é hidroxilado a catecol (1,2-dihidroxibenzeno) e hidroquinona (1,4-dihidroxibenzeno). Com uma oxidação posterior, esses dihidroxibenzenos são degradados a para- e orto-benzoquinonas (1,4-benzoquinona e 1,2-benzoquinona, respectivamente). Após a formação das benzoquinonas, tensões no anel e o ataque dos radicais hidroxila forçam uma clivagem que resulta em ácido mucônico. Continuando a oxidação, o ácido mucônico é transformado em ácido maléico, ácido fumárico e ácido oxálico. Esses ácidos aparecem em todas as situações e isto indica que eles sejam os principais intermediários da rota. Então, o ácido oxálico dá origem a duas moléculas de ácido fórmico e, finalmente, o ácido fórmico é oxidado a dióxido de carbono e a oxidação completa resulta em seis moléculas de dióxido de carbono (TAMBANI, 2011).

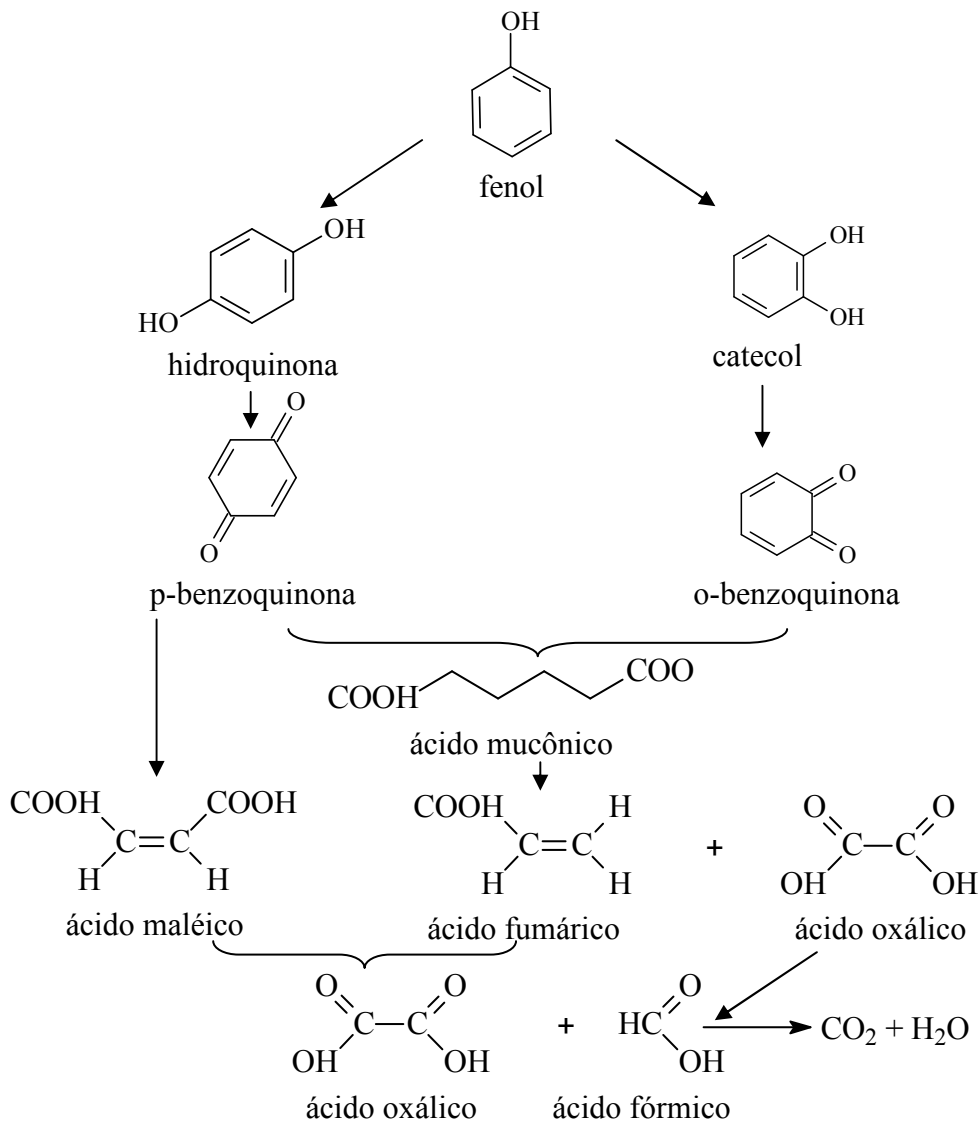


Figura 3.7. Mecanismo proposto de degradação do fenol devido ao ataque de radicais hidroxilas (TAMBANI, 2011).

3.2.4. Melhores condições de eficiência para degradação oxidativa

Na presença do íon ferroso - Fe^{2+} , um determinado agente oxidante, o peróxido de hidrogênio - H_2O_2 , forma: íon férrico - Fe^{3+} , íon hidroxila - OH^- e o radical hidroxila - OH^\bullet (Reação 3.17) (MATILAINEN; SILLANPÄÄ, 2010). Na ausência de um substrato (exemplo, compostos orgânicos), o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon ferroso, tal como apresentado na Reação 3.18 (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Existe a possibilidade dos íons férricos reagirem com o peróxido de hidrogênio, gerando um complexo no qual os íons ferrosos são regenerados (Reações 3.19 e 3.20) (PARK; YOON, 2007). Também existe a possibilidade de radicais hidroxila reagirem com o peróxido de hidrogênio gerando radicais peridróxido (HO_2^\bullet) (Reação 3.21) (CHAMARRO *et al.*, 2001). Esses radicais peridróxido, ao reagirem com íons ferrosos, acabam por gerar íons férricos e íons peridróxido (Reação 3.22) ou, ao reagirem com íons férricos geram íons ferrosos, oxigênio e íons cátions hidrogênio (H^+) (Reação 3.23) (NOGUEIRA *et al.*, 2007).



Por esses radicais hidroxila serem menos seletivos com os compostos orgânicos do que os radicais peridróxido, assume-se que os radicais hidroxila sejam responsáveis pela oxidação dos compostos orgânicos (BIELSKI *et al.*, 1985; SANZ *et al.*, 2003).

Para que essas reações ocorram da melhor forma possível, deve se atentar para os fatores que afetam as reações, citando-se, abaixo, alguns deles:

3.2.4.1. *pH inicial do meio*

No processo Fenton, o pH inicial tem expressiva importância na oxidação de compostos orgânicos, pois esses sistemas são baseados na especiação de Fe^{2+} usado na catálise da reação (TESSARO, 2008).

Observou-se maior remoção de substratos (fenol e surfactantes) mantendo-se o pH entre 2,5 e 3,5, sendo o pH 3 considerado a condição ideal para a reação. Esta variação na taxa de reação é justificada pelo fato do Fe^{2+} ser o responsável pela geração de radicais hidroxila e não o Fe^{3+} (SANZ *et al.*, 2003; PARK *et al.*, 2006). Estes valores de pH em que geralmente é observada a máxima a eficiência da reação de Fenton é uma das grandes limitações do processo.

3.2.4.2. Concentração de íons ferro

Segundo TESSARO (2008), não há evidências da formação de radicais hidroxilas no processo Fenton sem a presença de íons Fe^{2+} . Na presença do Fe^{3+} , o que acontece primeiramente é a reação de Fe^{3+} com o H_2O_2 , que reduzirá o Fe^{3+} à Fe^{2+} (Reações 3.19 e 3.20). Quando a concentração de ferro é aumentada, a taxa de remoção do substrato aumenta até alcançar um valor onde a adição de mais íons ferro não altera a taxa da reação.

Supostamente o acréscimo de Fe^{2+} aceleraria a geração de radicais hidroxila, que aumentaria a taxa de oxidação dos compostos orgânicos, porém em alguns estudos de oxidação de ácidos húmicos o aumento da concentração de Fe^{2+} na solução elevou a oxidação dos ácidos húmicos até uma determinada concentração (4500 mg L^{-1}). Concentrações de Fe^{2+} acima desta causaram decréscimo brusco na eficiência de degradação (WU *et al.*, 2010). Contudo, deve-se considerar relevante o fato de que o excesso de íons Fe^{2+} pode ser prejudicial à eficiência do processo, devido à ocorrência de reações entre essa espécie com alguns radicais intermediários, provocando competição pelos radicais hidroxila entre os reagentes utilizados e o composto orgânico a ser degradado.

Na Figura 3.8 pode-se observar a eficiência de degradação da demanda química de oxigênio (água residuária da pecuária) em função da relação dosagem de ferro pela dosagem de peróxido de hidrogênio. Variando a relação molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), pode-se observar que a eficiência de oxidação da DQO segue efeito semelhante ao quadrático. Quando essa relação molar varia de 0 até aproximadamente 0,4, aumenta-se a eficiência e, a partir dela, ocorre o decréscimo da eficiência.

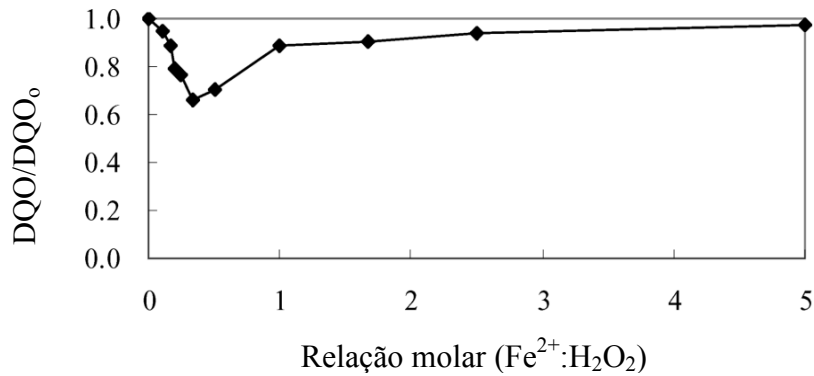


Figura 3.8. Variação da eficiência de remoção de DQO em função da relação molar de íons ferrosos pelo peróxido de hidrogênio (PARK *et al.*, 2006).

Segundo TESSARO (2008) deve se observar, que à concentração mínima de íons de ferro na solução deve ser de 3 a 15 mg L⁻¹, para que a reação proceda em período de tempo razoável, e a razão entre Fe:substrato deve ser de no mínimo 1 parte de Fe para 10 a 50 partes de substrato, para que ocorra a degradação do substrato.

3.2.4.3. Tipo de íons ferro

Acredita-se que, para a maioria das aplicações, não haja problema em se usar íons ferrosos ou férricos como catalisadores da reação, pois o ciclo catalítico começa rapidamente se o peróxido de hidrogênio e os materiais orgânicos estiverem em abundância (TESSARO, 2008).

3.2.4.4. Concentração de peróxido de hidrogênio

Os radicais hidroxila possuem alto poder de oxidação de compostos orgânicos, sendo importante realizar estudos pilotos para se avaliar o efeito no tratamento do substrato em foco, pois pode ocorrer a formação de produtos intermediários não desejados entre o substrato e o produto final de reação esperado (TESSARO, 2008).

O efeito negativo observado com o aumento na concentração de H₂O₂ pode ser explicado pela adição em excesso de oxidante, que atua como um *scavenger*, transformando um radical livre (nesse caso, o radical hidroxila) em

outro menos reativo (produção do radical peridróxido – Reação 3.21), ou até mesmo atuando como um *quencher*, neutralizando completamente o radical livre por meio da absorção de toda energia de excitação (RENZ, 2003).

Esses radicais peridróxido são muito menos reativos que os radicais hidroxila (OH•) e, ao que se nota, parecem não contribuir muito para a degradação oxidativa dos compostos orgânicos. Além disso, podem ocorrer reações em série de consumo de radicais que, eventualmente, reduzem a capacidade oxidativa de acordo com a Reação 3.24 (WU *et al.*, 2010):



3.2.4.5. *Temperatura*

A taxa de oxidação aumenta com o aumento da temperatura. Com diferenças consideráveis, principalmente em temperaturas abaixo de 20 °C. Entretanto a temperaturas acima de 50 °C, a eficiência do processo Fenton diminui, pois a taxa de autodecomposição do peróxido de hidrogênio em oxigênio e água aumenta (ACHILLE; YILIAN, 2010).

Em alguns estudos, considera-se que a temperatura ótima ficaria entre os 20 e 40 °C, porém pode variar de caso para caso, conforme o tipo de substrato e concentração de catalisador (KHAMARUDDIN *et al.*, 2011; SAIEN *et al.*, 2011).

Na Figura 3.9 está apresentado um gráfico relativo à eficiência de remoção de DQO, em um sistema experimental de água residuária, em função da temperatura inicial do processo. Pode-se observar que, nesse caso específico, a melhor faixa de operação ficaria entre os 28 e 40 °C.

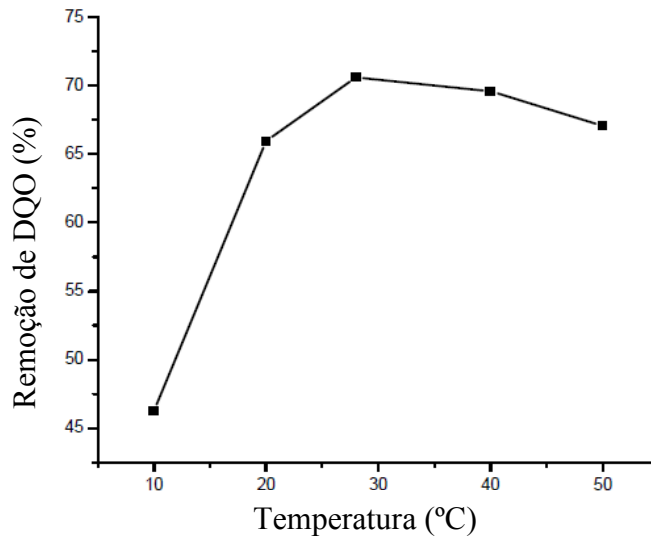


Figura 3.9. Efeito da temperatura inicial do processo na eficiência de remoção de DQO de um sistema experimental (ACHILLE; YILIAN, 2010).

3.2.4.6. *Tempo de Reação*

O tempo necessário para se completar a reação dependerá de muitas das variáveis supracitadas, mas notavelmente da concentração catalítica e da concentração dos poluentes na água residuária (TESSARO, 2008).

3.3. Delineamentos Experimentais

3.3.1. Delineamento Composto Central (DCC)

Optou-se, neste trabalho, por utilizar um delineamento conhecido como Delineamento Composto Central (DCC) ou Planejamento Composto Central (PCC). Esta metodologia permite fazer uma análise com diversas variáveis (fatores) com grande variedade de níveis, de modo mais fácil, econômico e mais rápido. Na literatura, são considerados bons planejamentos experimentais aqueles pertencentes ao grupo de delineamentos eficientes, os quais requerem poucos ensaios para sua realização. Este tipo de delineamento compete com os delineamentos fatoriais e fatoriais fracionados (REAL, 2009). Os DCC têm sido utilizados em experimentos de diversas áreas, como: tecnologia industrial,

agronomia, biologia, medicina, química, entre outras áreas do conhecimento. Trata-se de delineamentos flexíveis, que possibilitam escolher entre rotabilidade, ortogonalidade ou ambos (CONAGIN, 1982).

A ortogonalidade garante que o efeito e a interação das estimativas de interesse sejam independentes uns dos outros, ou seja, quanto mais ortogonal for o delineamento maior a quantidade de informações independentes que podem ser obtidas com os resultados sobre os efeitos (MACIEIRA, 2011).

A rotabilidade permite que se extraia o maior número de informações possível, sendo importante para que o modelo de segunda ordem possa fornecer previsões, na região de interesse, que tenham variância razoavelmente consistente e estável nos pontos de conhecimento das variáveis independentes. Isso significa que, para todos os pontos das variáveis independentes que estejam à mesma distância do centro, a variância será a mesma (CALADO; MONTGOMERY, 2003). Este tipo de delineamento consiste de partes referentes ao planejamento fatorial (F), parte com os testes axiais (n_a), ou estrela, e demais testes centrais (n_0), o somatório destes resulta no número total de ensaios (N). Existem diversos métodos para montar o arranjo do delineamento composto central, sendo que, para a estimativa do α , os cálculos mais comuns são:

- Para delineamento ortogonal:

$$\alpha = \left(Q \times \frac{F}{4} \right)^{\frac{1}{4}} \text{ onde } Q = \left(\sqrt{F+T} - \sqrt{F} \right)^2 \quad \text{Equação 3.1}$$

- Para delineamento rotacional:

$$\alpha = F^{\frac{1}{4}} \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde,

F = número de pontos necessários a concepção do fatorial ($F = 2^k$);

T = número de pontos adicionais ($T = 2k + n_0$);

n_0 = número de pontos centrais;

n_a = número de pontos axiais ($n_a = 2k$);

k = número de fatores do delineamento.

No Capítulo 4 utilizou-se, com base em ampla revisão na literatura e as necessidades experimentais, um arranjo ortogonal, com a adição de 8 pontos centrais para a elevação do grau de rotabilidade, ficando então:

$$F = 2^k = 32 \quad \text{Equação 3.3}$$

$$T = 2k + n_0 = 18 \quad \text{Equação 3.4}$$

$$n_0 = 8 \quad \text{Equação 3.5}$$

$$n_a = 2k = 10 \quad \text{Equação 3.6}$$

$$k = 5 \quad \text{Equação 3.7}$$

$$N = 50 \quad \text{Equação 3.8}$$

Esse tipo de delineamento permite gerar superfícies de resposta, que são um conjunto de técnicas estatísticas e matemáticas para desenvolvimento, melhoria e otimização de processos. Essas permitem a geração de informações suficientes para a obtenção de respostas de interesse ao experimento por meio de superfícies n-dimensionais (MACIEIRA, 2011). Tem sido muito utilizado quando há o interesse na otimização de um processo em que se tem a influência de vários fatores em uma variável resposta. Os modelos de superfície de resposta podem ser explorados para determinar condições ótimas e, ou, analisar a sensibilidade da variável resposta às mudanças dos níveis dos fatores de interesse (GHAFARI *et al.*, 2009; DAWOOD; LI, 2013).

Além de valores extremos (convencionalmente denominados de baixos e altos) e centrais, também são avaliados pontos denominados axiais, para a estimativa da curvatura do modelo e para segurança de que o erro padrão da variável resposta seja o mais constante possível, em qualquer ponto da superfície de resposta (SUDARJANTO *et al.*, 2006; DUTRA, 2010).

3.3.2. Delineamento Box-Behnken (DBB)

Outro delineamento experimental utilizado neste experimento foi o delineamento Box-Behnken (DBB), que também foi utilizado, neste trabalho, para analisar o efeito das variáveis independentes testadas.

Os delineamentos de composição central são amplamente utilizados para fins gerais, quando se deseja discutir os planejamentos de superfície de resposta de 2ª ordem (LEE; HUANG, 2011), contudo, também podem ser utilizados outros tipos de modelos. Uma alternativa são os delineamentos Box-Behnken, sendo que esses diferem dos DCC de duas maneiras: (i) são empregados apenas três níveis para cada fator e (ii) não têm pontos axiais, sendo assim, por vezes, preferidos ao invés de DCC (ZHENG *et al.*, 2008; ESTATCAMP, 2011).

Os DBB são uma boa alternativa para os experimentos de composição central, principalmente em casos que, para se montar a superfície de resposta, são necessários apenas as utilizações de fatores com 3 níveis (baixo, médio e alto) (TEKINDAL *et al.*, 2012; MARUYAMA *et al.*, 2013). Além disto, o DBB tem informação suficiente para se realizar o teste de falta de ajuste (*lack of fit*) (HONARY *et al.*, 2013). Outra característica interessante neste tipo de experimento é a simetria da disposição dos pontos no cubo (BOX; BEHNKEN, 1960; ESTATCAMP, 2011). Testar a falta de ajuste é imprescindível para que se possam fazer inferências com o modelo obtido, uma vez que, se a falta de ajuste de um modelo resultou significativa, isso significa que se deve rejeitar o modelo e tentar modelos de ordem maior (LENTH, 2009).

Resumidamente, o DBB consiste em um delineamento rotacional no qual se trabalha com três níveis para cada fator empregado e não tem pontos axiais. Trata-se de um delineamento experimental muito utilizado quando há restrições físicas e econômicas, sendo baseados em experimentos com blocos incompletos balanceados (NIST/SEMATECH, 2012). Neste trabalho, utilizou-se este delineamento nos capítulos 5 e 6, no capítulo 5 o delineamento consta de 27 análises, sendo 4 pontos fatoriais por bloco, seis blocos com variação de dois fatores em cada e três pontos centrais (BOX; BEHNKEN, 1960). Já no capítulo 6, onde se desejou obter mais respostas acerca do pH inicial da amostra submetida à degradação, ou seja a inclusão de mais um fator (5 fatores), utilizou-se no DBB, 4 pontos fatoriais por bloco, sendo 10 blocos com variação de dois fatores em cada, e 6 pontos centrais (BOX; BEHNKEN, 1960).

3.3.3. Comparação entre delineamento Composto Central e Box-Behnken

Na Tabela 3.2 encontra-se uma comparação entre os números de corridas requeridos pelos dois delineamentos, Composto Central e Box-Behnken, para a realização de experimentos com determinados números de fatores.

Tabela 3.2. Número de ensaios requeridos para a realização dos delineamentos Composto Central e Box-Behnken (NIST/SEMATECH, 2012)

Número de Fatores	Composto Central*	Box-Behnken
2	13	-
3	20	15
4	30	27
5	33 (F) 52 (C)	46
6	54 (F) 91 (C)	54

*Valores podem variar conforme adoção de diferentes α ; F – fracionado; C – completo.

Pode-se observar que o número de ensaios requeridos para a realização de determinado experimento, considerando-se o mesmo número de fatores, é menor quando utilizado o Delineamento Box-Behnken do que quando utilizado o Delineamento Composto Central.

Dentre os benefícios que se pode citar sobre o Delineamento Box-Behnken é que com sua utilização, consegue-se obter boa acurácia nas respostas de curvatura com apenas 3 níveis, exigindo-se menor número de análises. Utilizando o Delineamento Composto Central necessita-se de: fatorial completo, pontos centrais e pontos axiais, porém consegue-se obter maior acurácia na análise da curvatura de resposta, possibilitando-se testar maior quantidade de níveis para cada fator estudado (LUCIDVIEW, 2011).

3.4. Referências

ACHILLE, G.N.; YILIAN, L. Mineralization of organic compounds in wastewater contaminated with petroleum hydrocarbon using Fenton's reagent: a kinetic study. *Journal of American Science*, v.6, n.4, p.58-66. 2010.

ADITIVOS & INGREDIENTES. A vitamina E: tocoferóis e tocotrienóis. *Aditivos e Ingredientes*, n.10, p.42-48. 2010.

ALMEIDA, C.; NASCIMENTO, J.; BOAS, L.V.; CAVACO, M.A.; BENOLIEL, M.J. Tratamento da água: sub-produtos da cloração. In: 4º Congresso da Água, 1998, Lisboa. *Anais...* Lisboa: Associação Portuguesa de Recursos Hídricos., 1998. p.

AMORIM, K.P.; ANDRADE, L.S. Avaliação e desempenho de eletrodos modificados aplicados no tratamento eletroquímico de efluentes aquosos. In: XIX Seminário de Iniciação Científica/VIII Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão da Universidade Federal de Goiás, 2011, Goiânia. *Anais...* Goiânia: XIX Seminário de Iniciação Científica/VIII Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão da Universidade Federal de Goiás, 2011. p.

ASSADI, M.M.; JAHANGIRI, M.R. Textile wastewater treatment by *Aspergillus niger*. *Desalination*, v.141, n.1, p.1-6. 2001.

ÁVILA, O.M.M.; FRANCO, J.H.R.; REYES, M.L.T. Total organic carbon removal from a chemical lab's wastewater using Fenton's reagent. *Ingeniería e Investigación*, v.33, n.2, p.30-35. 2013.

BIELSKI, B.H.J.; CABELLI, D.E.; ARUDI, R.L. Reactivity of HO₂/O₂ Radicals in Aqueous Solution *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v.14, n.4, p.1041-1100. 1985.

BOX, G.E.P.; BEHNKEN, D.W. Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables. *Technometrics*, v.2, n.4, p.455-475. 1960.

BRASIL. Portaria nº 36, de 19 de janeiro de 1990. *Padrão de potabilidade da água para consumo humano*. Ministério da Saúde. Brasília, DF. 1990

BRASIL. Resolução nº 396, de 03 de abril de 2008. *Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências*. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, DF. 2008

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. *Dispõe sobre as 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*. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, DF. 2011a

BRASIL. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. *Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade*. Ministério da Saúde. Brasília, DF. 2011b

BRATSKAYA, S.; SCHWARZ, S.; CHERVONETSKY, D. Comparative study of humic acids flocculation with chitosan hydrochloride and chitosan glutamate. *Water Research*, v.38, n.12, p.2955-2961. 2004.

BRENNER, C.G.B. *Antimicrobiais sulfametoxazol e trimetoprima em efluente hospitalar: determinação, degradação e identificação de subprodutos e metabólitos*. 2009. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química). Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

BRITO, N.N.; SILVA, V.B.M. Processo Oxidativo Avançado e sua aplicação ambiental. *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, v.3, n.1, p.36-47. 2012.

BRUM, M.C. *Remoção de ácido húmico da água por precipitação e flotação com a utilização de surfatantes catiônicos*. 2005. 61 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Departamento de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. *Planejamento de Experimentos usando o Statistica*: E-Papers Serviços Editoriais. 2003. 260 p.

CANTERLE, L.P. *Erva-mate e atividade antioxidante*. 2005. 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos). Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo: Apêndice A - Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem*. São Paulo: Governo do Estado de São Paulo. Secretaria de Meio Ambiente. 2009. 43 p.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Ficha de Informação Toxicológica: Fenol*. São Paulo: CETESB. 2010. 2 p.

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

CONAGIN, A. Delineamentos "compostos centrais ortogonais, rotacionais e divisíveis em blocos". *Bragantia*, v.41, p.49-56. 1982.

DAWOOD, A.; LI, Y. Modeling and Optimization of New Flocculant Dosage and pH for Flocculation: Removal of Pollutants from Wastewater. *Water*, v.5, n.2, p.342-355. 2013.

DE JULIO, M.; NEVES, E.F.D.A.; TROFINO, J.C.; DI BERNARDO, L. Emprego do reagente de fenton como agente coagulante na remoção de substâncias húmicas de água por meio da flotação por ar dissolvido e filtração. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v.11, p.260-268. 2006.

DUTRA, H.S. *Tratamento combinado de efluentes da indústria têxtil por ultrafiltração e H₂O₂/UV*. 2010. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

DUTTA, K.; MUKHOPADHYAY, S.; BHATTACHARJEE, S.; CHAUDHURI, B. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials*, v.84, n.1, p.57-71. 2001.

ENSING, B.; BUDA, F.; BAERENDS, E.J. Fenton-like Chemistry in Water: □ Oxidation Catalysis by Fe(III) and H₂O₂. *The Journal of Physical Chemistry A*, v.107, n.30, 2003/07/01, p.5722-5731. 2003.

ESPLUGAS, S.; BILA, D.M.; KRAUSE, L.G.T.; DEZOTTI, M. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*, v.149, n.3, p.631-642. 2007.

ESTATCAMP - Treinamentos e consultoria em estatística e qualidade. *Superfície de Resposta*. Disponível em: <http://www.portalaction.com.br/content/5-método-da-superfície-de-resposta>. Acessado em: 17/01/2013.

FENTON, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, v.65, p.899-910. 1894.

FERREIRA, A.L.A.; MATSUBARA, L.S. Radicais livres: conceitos, doenças relacionadas, sistema de defesa e estresse oxidativo. *Revista da Associação Médica Brasileira*, v.43, p.61-68. 1997.

FIA, F.R.L.; MATOS, A.T.D.; BORGES, A.C.; MOREIRA, D.A.; FIA, R.; EUSTÁQUIO JÚNIOR, V. Remoção de compostos fenólicos em reatores anaeróbios de leito fixo com diferentes materiais suporte. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.14, p.1079-1086. 2010.

FRANQUINI, P.E. *Estudo de formação e remoção de subprodutos da desinfecção, em águas de abastecimento com ácidos húmicos tratadas com cloro*. 2010. 161 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2010.

GARCÍA, I.G.; PEÑA, P.R.J.; VENCESLADA, J.L.B.; MARTÍN, A.M.; SANTOS, M.A.M.; GÓMEZ, E.R. Removal of phenol compounds from olive mill wastewater using *Phanerochaete chrysosporium*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* and *Geotrichum candidum*. *Process Biochemistry*, v.35, n.8, p.751-758. 2000.

GHAFAARI, S.; AZIZ, H.A.; ISA, M.H.; ZINATIZADEH, A.A. Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation–flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum. *Journal of Hazardous Materials*, v.163, n.2–3, p.650-656. 2009.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, v.8, p.501-551. 2004.

GOMES, E.A. *Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo fenton*. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju, 2009.

GROS, M.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÓ, D. Rapid analysis of multiclass antibiotic residues and some of their metabolites in hospital, urban wastewater and river water by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v.1292, n.0, p.173-188. 2013.

GUARINO, A.W.S. UNIRIO - Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro. *Química Orgânica*. Disponível em: <http://www.unirio.br/laqam/organica/aulas.html>. Acessado em: 31/01/2012.

HÄRTEL, H.; NIKUNEN, S.; NEUVONEN, E.; TANSKANEN, R.; KIVELÄ, S.; AHO, P.; SOVERI, T.; SALONIEMI, H. Viral and bacterial pathogens in bovine respiratory disease in Finland. *Acta Veterinaria Scandinavica*, v.45, n.3-4, p.193-200. 2004.

HASHEMIAN, S. Fenton-Like Oxidation of Malachite Green Solutions: Kinetic and Thermodynamic Study. *Journal of Chemistry*, v.2013, p.7. 2013.

HONARY, S.; EBRAHIMI, P.; GHASEMITABAR, M. Preparation of Gold Nanoparticles for Biomedical Applications Using Chemometric Technique. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, v.12, n.3, p.295-298. 2013.

HÖRSING, M.; LEDIN, A.; GRABIC, R.; FICK, J.; TYSKLIND, M.; JANSEN, J.L.C.; ANDERSEN, H.R. Determination of sorption of seventy-five pharmaceuticals in sewage sludge. *Water Research*, v.45, n.15, p.4470-4482. 2011.

HUBER, W.; TÁPIA, M. *Água para consumo humano e os controles exigidos*. Disponível em: http://www.snatural.com.br/PDF_arquivos/Legislacao-Agua-Consumo-Humano.pdf. Acessado em: 04-09-2012.

JUHNA, T.; KLAVINS, M.; EGLITE, L. Sorption of humic substances on aquifer material at artificial recharge of groundwater. *Chemosphere*, v.51, n.9, p.861-868. 2003.

KHAMARUDDIN, P.F.; BUSTAM, M.A.; OMAR, A.A. Using Fenton's reagents for the degradation of Diisopropanolamine: Effect of temperature and pH. In: International Conference on Environment and Industrial Innovation, 2011, Singapore. *Proceedings...* Singapore:IACSIT Press, 2011. 12-17 p.

KOOPAL, L.K.; GOLOUB, T.P.; DAVIS, T.A. Binding of ionic surfactants to purified humic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.275, n.2, p.360-367. 2004.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; BOZIC, A.L.; SELANEC, I. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, v.136, n.3, p.632-644. 2006.

LEE, C.P.; HUANG, M.N.L. D-Optimal Designs for Second-Order Response Surface Models with Qualitative Factors. *Journal of Data Science*, v.9, p.139-153. 2011.

LENTH, R.V. Response-Surface Methods in R, Using rsm. *Journal of Statistical Software*, v.32, n.7, p.1-17. 2009.

LI, S.; BEJAN, D.; MCDOWELL, M.S.; BUNCE, N.J. Mixed first and zero order kinetics in the electrooxidation of sulfamethoxazole at a boron-doped diamond (BDD) anode. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.38, n.2, p.151-159. 2008.

LUCIDVIEW *Variety of test designs and techniques*. Disponível em: http://www.lucidview.com/variety_of_designs.htm. Acessado em: 06/09/2013.

MACIEIRA, R.P. *Produção de compósito do tipo gesso-polímero para aplicação na fabricação de painéis externos em edificações*. 2011. 96 f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais Universidade Católica de Pernambuco, 2011.

MARIANO, W.D.S.; OBA, E.T.; ASSIS, H.C.D.S.D. Biomarcadores de estresse oxidativo em peixes. In: NETO, A.S.; MARIANO, W.D.S.; SÓRIA, S.F.P. (Ed.). *Tópicos Especiais em Saúde e Produção Animal*. São Carlos: EMBRAPA, 2009. Biomarcadores de estresse oxidativo em peixes

MARUYAMA, S.A.; PALOMBINI, S.V.; CLAUS, T.; CARBONERA, F.; MONTANHER, P.F.; SOUZA, N.E.D.; VISENTAINER, J.V.; GOMES, S.T.M.; MATSUSHITA, M. Application of box-behnken design to the study of fatty acids

and antioxidant activity from enriched white bread. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.24, n.9, p.1520-1529. 2013.

MATILAINEN, A.; SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*, v.80, n.4, p.351-365. 2010.

MEYER, S.T. O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. *Cadernos de Saúde Pública*, v.10, p.99-110. 1994.

MICHALOWICZ, J.; DUDA, W. Phenols - Sources and toxicity. *Polish Journal of Environmental Studies*, v.16, n.3, p.347-362. 2007.

MONTANARO, A. SULFONAMIDE ALLERGY. *Immunology and Allergy Clinics of North America*, v.18, n.4, p.843-850. 1998.

MORAES, S.L.; SANTANA, C.G.; REZENDE, M.O.O. Comportamento de pesticidas em águas de diferente composição química. *Revista Analytica*, n.9, p.42-47. 2004.

NIST/SEMATECH. *e-Handbook of Statistical Methods*. Disponível em: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>. Acessado em: 24/06/2013.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.D.; VILLA, R.D.; OLIVEIRA, M.C.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova*, v.30, p.400-408. 2007.

PAL, A.; GIN, K.Y.-H.; LIN, A.Y.-C.; REINHARD, M. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of The Total Environment*, v.408, n.24, p.6062-6069. 2010.

PARK, J.H.; CHO, I.H.; CHANG, S.W. Comparison of Fenton and Photo-Fenton Processes for Livestock Wastewater Treatment. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v.41, n.2, 2012/02/15, p.109-120. 2006.

PARK, S.; YOON, T.-I. The effects of iron species and mineral particles on advanced oxidation processes for the removal of humic acids. *Desalination*, v.208, n.1-3, p.181-191. 2007.

PEREIRA, L. *Qualidade das águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano* Lisboa: COMISSÃO DE COORDENAÇÃO E DESENVOLVIMENTO REGIONAL DE LISBOA E VALE DO TEJO. 2004. 25 p. (REDE DE MONITORIZAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS SUPERFICIAIS)

PHAM, A.N.; XING, G.; MILLER, C.J.; WAITE, T.D. Fenton-like copper redox chemistry revisited: Hydrogen peroxide and superoxide mediation of copper-catalyzed oxidant production. *Journal of Catalysis*, v.301, n.0, p.54-64. 2013.

PINHEIRO, Z.B.; RODRIGUES, K.; PESSOA-WANDERLEY, C.R.; ARAÚJO, R.D.S.; MARINHO, G. Remoção biológica de fenol por uso de reator contínuo com inóculo de *Aspergillus niger*. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v.15, p.47-52. 2010.

PRADO, A.G.S.; SOUZA, S.M.; SILVA, W.T.L.D.; REZENDE, M.O.D.O. Desenvolvimento de um sistema de filtração e titulação para determinação da acidez de ácidos húmicos. *Química Nova*, v.22, p.894-896. 1999.

PRIETO, M.B.; HIDALGO, A.; SERRA, J.L.; LLAMA, M.A.J. Degradation of phenol by *Rhodococcus erythropolis* UPV-1 immobilized on Biolite® in a packed-bed reactor. *Journal of Biotechnology*, v.97, n.1, p.1-11. 2002.

PYÖRÄLÄ, S. Treatment of mastitis during lactation. *Irish Veterinary Journal*, v.62, n.Suppl 4, p.S40 - 44. 2009.

QUEIROZ, J.P.C. *Estudo sobre a distribuição do herbicida 2,4-D nos solos da Região de São Pedro da Serra-RJ e sua importância ambiental*. 2007. 160 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalurgia). Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2007.

RATNAWEERA, H.; GJESSING, E.; OUG, E. Influence of physical-chemical characteristics of natural organic matter (NOM) on coagulation properties: An analysis of eight Norwegian water sources. *Water Science and Technology*, v.40, n.9, p.89-95. 1999.

REAL, J.C.C. *Determinação de condições operacionais adequadas para produção de pré-moldado de gesso de alta resistência mecânica*. 2009. 48 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais). Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais, Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2009.

RENZ, S.V. Seminário apresentado na disciplina Bioquímica do Tecido Animal, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Veterinárias da UFRGS. *Oxidação e antioxidantes*. Disponível em: http://www6.ufrgs.br/favet/lacvet/restrito/pdf/oxid_antiox.pdf. Acessado em: 15/02/2012.

RIBEIRO, S.M.R.; QUEIROZ, J.H.D.; PELUZIO, M.D.C.G.; COSTA, N.M.B.; MATTA, S.L.P.D.; QUEIROZ, M.E.L.R.D. A formação e os efeitos das espécies reativas de oxigênio no meio biológico; The formation and the effects of the reactive oxygen species in biological media. *Bioscience journal*, v.21, n.3, p.133-149. 2005.

RIOJA, J.D.C.C. *Uso do resíduo siderúrgico na adsorção e peroxidação catalítica de surfactante aniônico*. 2009. 77 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

ROIG, B.; BROGAT, M.; MOMPÉLAT, S.; LEVEQUE, J.; CADIÈRE, A.; THOMAS, O. Inter-laboratory exercise on antibiotic drugs analysis in aqueous samples. *Talanta*, v.98, n.0, p.157-165. 2012.

SAIEN, J.; SOLEYMANI, A.R.; SUN, J.H. Parametric optimization of individual and hybridized AOPs of $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ for rapid dye destruction in aqueous media. *Desalination*, v.279, n.1-3, p.298-305. 2011.

SANTOS, C.T. *Influência do tamanho molecular aparente de substâncias húmicas aquáticas na eficiência da coagulação por hidroxidocloreto de alumínio*. 2009. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

SANTOS, I.C.A.D.; SOUSA, R.V.D.; SANTANA, G.D.C. *Principais antiparasitários de uso na medicina veterinária*. Lavras: UFLA, v.38. 2001. 38 p. (Boletim Agropecuário da Universidade Federal de Lavras)

SANZ, J.; LOMBRAÑA, J.I.; DE LUIS, A.M.; ORTUETA, M.; VARONA, F. Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. *Environmental Chemistry Letters*, v.1, n.1, p.45-50. 2003.

SEIFRTOVÁ, M.; NOVÁKOVÁ, L.; LINO, C.; PENA, A.; SOLICH, P. An overview of analytical methodologies for the determination of antibiotics in environmental waters. *Analytica Chimica Acta*, v.649, n.2, p.158-179. 2009.

SHARMA, N.; GUPTA, V.C. Comparative Biodegradation Analysis of Phenol from Paper & Pulp Industrial Effluent by Free and Immobilized Cells of *Aspergillus Niger*. In: International Conference on Environmental Science and Technology, 2012, Singapore Singapore IACSIT Press, 2012. 68-72 p.

SILVA, C.G.A.D.; COLLINS, C.H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. *Química Nova*, v.34, n.4, p.665-676. 2011.

SILVA FILHO, A.V.; SILVA, M.I.V. Importância das Substâncias Húmicas para a Agricultura. In: II Simpósio Nacional sobre as Culturas do Inhame e do Taro, 2002, João Pessoa. *Anais...* João Pessoa:II SINCIT, 2002. 14 p.

SILVA, F.L. *Estudo da degradação do trimetoprim e do sulfametoxazol utilizando preóxido de hidrogênio (H_2O_2) eletrogerado por eletrodos de difusão gasosa (EDG)*. 2012. 72 f. Mestrado em Química Analítica e Inorgânica

(Dissertação). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

SILVEIRA, A.J.D.A. *Química Orgânica Teórica*. Belém: UFPA. 2010. 342 p.

SINGER, P.C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. *Water Science and Technology*, v.40, n.9, p.25-30. 1999.

SODERBERG, T. *Organic Chemistry With a Biological Emphasis*. Morris: University of Minnesota. 2012. 412 p.

SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, C.B. *QUÍMICA ORGÂNICA*: LTC. 2009

SOUZA, N.C.D. *Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais*. 2011. 183 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil - Saneamento Ambiental). Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

STASINAKIS, A.S. Use of Selected Advanced Oxidation Processes (Aops) for Wastewater Treatment - a Mini Review. *Global Nest Journal*, v.10, n.3, Nov, p.376-385. 2008.

STEVENSON, F.J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*: Wiley. 1994

STRAUB, J. An Environmental Risk Assessment for Human-Use Trimethoprim in European Surface Waters. *Antibiotics*, v.2, n.1, p.115-162. 2013.

SU, C.; WANG, Y. Influence Factors and Kinetics on Crystal Violet Degradation by Fenton and Optimization Parameters using Response Surface Methodology. *International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering*, v.15, p.76-80. 2011.

SUDARJANTO, G.; KELLER-LEHMANN, B.; KELLER, J. Optimization of integrated chemical-biological degradation of a reactive azo dye using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v.138, n.1, p.160-168. 2006.

SYMONS, J.M.; CARSWELL, J.K.; STEVENS, A.A.; CLARK, R.M.; GELDREICH, E.E.; LOVE, J., O. THOMAS. *Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water*. Cincinnati: EPA. 1981. 290 p. (EPA-600/2-81-156)

TAMBANI, P.C. *Estudo da degradação de fenol e seus intermediários pelo processo UV/H₂O₂*. 2011. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

TAN, K.H. *Humic matter in soil and the environment : principles and controversies*. New York: Marcel Dekker. 2003. xiii, 386 p. p. (Books in soils, plants, and the environment)

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F.L.; STENSEL, H.D. *Wastewater engineering : treatment and reuse*. Boston: McGraw-Hill. 2003. xxviii, 1819 p. p. (McGraw-Hill series in civil and environmental engineering)

TEIXEIRA, C.P.D.A.B.; JARDIM, W.D.F. *Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos*. Campinas: LQA/IQ/UNICAMP. 2004. 83 p. (Caderno Temático - Volume 3)

TEKINDAL, M.A.; BAYRAK, H.; OZKAYA, B.; GENÇ, Y. Box-Behnken Experimental Design in Factorial Experiments: The Importance of Bread for Nutrition and Health. *Turkish Journal of Field Crops*, v.17, n.2, p.115-123. 2012.

TESSARO, E.P. *Avaliação de processos oxidativos para o tratamento ambientalmente adequado de fluidos de corte*. 2008. 82 f. Mestrado em Química (Dissertação). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

TIPPING, E. *Cation binding by humic substances*. New York: Cambridge University Press. 2002. 434 p. (Cambridge environmental chemistry series)

VERLICCHI, P.; GALLETTI, A.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*, v.389, n.3-4, p.416-428. 2010.

VIEIRA, M.F.L. *Aplicação de Fenton seguida de biodegradação no tratamento de efluente contendo corante têxtil*. 2008. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju, 2008.

VINCIGUERRA, V.; D'ANNIBALE, A.; MONACHE, G.D.; SERMANNI, G.G. Correlated effects during the bioconversion of waste olive waters by *Lentinus edodes*. *Bioresource Technology*, v.51, n.2-3, p.221-226. 1995.

WU, Y.; ZHOU, S.; QIN, F.; ZHENG, K.; YE, X. Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, v.179, n.1-3, p.533-539. 2010.

YABE, M.J.S.; GIMENEZ, S.M.N.; PAES, M.A.A.; BISINOTI, M.C.; LOBO, R.R.; FIGUEIREDO, E.S. Influência de fenóis na bacia do rio Tibagi. In: 23a. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2000, Poços de Caldas. *Anais...* Poços de Caldas: SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2000. p.

ZHENG, Z.M.; HU, Q.L.; HAO, J.; XU, F.; GUO, N.N.; SUN, Y.; LIU, D.H. Statistical optimization of culture conditions for 1,3-propanediol by *Klebsiella pneumoniae* AC 15 via central composite design. *Bioresource Technology*, v.99, n.5, p.1052-1056. 2008.

ZHONG, W.; WANG, D.; XU, X.; LUO, Q.; WANG, B.; SHAN, X.; WANG, Z. Screening level ecological risk assessment for phenols in surface water of the Taihu Lake. *Chemosphere*, v.80, n.9, p.998-1005. 2010.

ZÚÑIGA, U.F.R. *Avaliação da influência de fatores ambientais na estrutura, dinâmica e propriedades ópticas das substâncias húmicas aquáticas do Rio Negro*. 2006. 167 f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

4. DEGRADAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS VIA PROCESSO FENTON MODIFICADO

Resumo

Neste trabalho estudou-se o processo Fenton modificado sob dois aspectos: (i) a adição de um catalisador, o Mn^{4+} e (ii) a substituição do Fe^{2+} por Fe^{3+} . O objetivo precípua deste estudo foi verificar a aplicabilidade do Mn^{4+} como catalisador coadjuvante da reação Fenton, bem como da alteração do tipo de íon Fe na reação Fenton. Avaliou-se, também, o efeito dos fatores independentes pH, $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$ ou $[Fe^{3+}]$, $[Mn^{4+}]$ e t (tempo de reação) na eficiência de degradação de ácidos húmicos, visando-se obter as condições ótimas para a sua degradação. O arranjo estatístico adotado foi o delineamento composto central, tendo como variável resposta a concentração relativa (C/C_0) de ácidos húmicos após os tratamentos sugeridos. As inferências foram conduzidas utilizando-se análise de variância, gráfico de Pareto, método de superfície de resposta e função de desejabilidade. As variáveis que foram significativas ($p \leq 0,05$) na degradação dos ácidos húmicos foram: $[Fe^{2+}]$ (efeito linear e quadrático), o pH (efeito quadrático) e as interações entre $[Fe^{2+}]$ vs $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ vs tempo de reação. Concluiu-se que tanto a substituição do Fe^{2+} por Fe^{3+} como a adição de Mn^{4+} não auxiliaram na melhoria da eficiência de degradação dos ácidos húmicos, contudo observou-se que o processo Fenton convencional mostrou ser alternativa eficiente para a degradação de ácidos húmicos, sendo a condição ótima e mais econômica pH 5, $[H_2O_2]$ de 210 mg L⁻¹, $[Fe^{2+}]$ de 30 mg L⁻¹ e tempo de reação de 120 min.

Palavras-chave: substâncias húmicas, processo oxidativo avançado, Fenton

HUMIC ACIDS DEGRADATION BY MODIFIED FENTON PROCESS

Abstract

It was evaluated in this chapter the modified Fenton process under two aspects: (i) the addition of catalyst, Mn^{4+} and (ii) the substitution of Fe^{2+} by Fe^{3+} . The first objective of this study was to verify the applicability of Mn^{4+} as a supporting catalyst in the Fenton reaction, as well as changing the type of iron ion in Fenton reaction. It also was evaluated the effect of independent factors pH, $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$ or $[Fe^{3+}]$, $[Mn^{4+}]$ and t (reaction time) on the degradation efficiency of humic acid in order to obtain the optimal degradation conditions. The adopted statistical arrangement was the central composite design, having as dependent variable the relative concentration (C/C_0) of humic acid after the treatments suggested. The inference was conducted using variance analysis, Pareto chart, response surface methodology and desirability function. The variables that were significant ($p \leq 0.05$) in the degradation of humic acid were: $[Fe^{2+}]$ (linear and quadratic effect), pH (quadratic effect) and interactions between $[Fe^{2+}]$ vs $[H_2O_2]$ and $[Fe^{2+}]$ vs reaction time. It was concluded that both, the substitution of Fe^{2+} by Fe^{3+} , and the addition of Mn^{4+} did not help improving the efficiency of humic acid degradation, however it was observed that the conventional Fenton process proved to be an effective alternative to humic acid degradation, and the optimum condition is pH 5, $[H_2O_2] = 210 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 30 \text{ mg L}^{-1}$ and reaction time of 120 min.

Keywords: humic substances, oxidative advanced process, Fenton reaction

4.1. Introdução

Nos últimos anos, tem sido verificado o aumento no interesse por informações referentes a substâncias húmicas (SHs) presentes em mananciais de água doce, em águas de abastecimento e em águas residuárias. Tais substâncias são produtos de processos biológicos naturais de degradação.

O interesse por pesquisar as SHs vem do fato de que a presença desses pode causar diversos problemas, como exemplo, a elevada cor em águas de abastecimento, odor e sabor, dependendo dos compostos presentes. Segundo RATNAWEERA *et al.* (1999), além das alterações organolépticas, existe também a possibilidade de formação de subprodutos tóxicos da desinfecção, que apresentam potencial cancerígeno, mutagênico ou teratogênico.

Os processos oxidativos avançados (POAs) caracterizam-se por transformar contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, principalmente de espécies transitórias como os radicais hidroxila (OH^\cdot), que possuem elevado potencial de oxidação-redução. Trata-se de processos não seletivos, possuem meia vida curta e operam sob pressões e temperaturas normais (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003). O alto potencial padrão de redução dos radicais hidroxila ($E_0 = 2,80 \text{ V}$), menor apenas que o do flúor, torna os sistemas que geram esses radicais muito eficientes na oxidação de contaminantes orgânicos em meio aquoso.

O processo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), proposto por Henry Fenton (FENTON, 1894) é um dos sistemas que começa a se destacar para oxidação de compostos orgânicos em meio aquoso e tem sido extensivamente estudado nos últimos anos, em processos de degradação de diferentes contaminantes (GHISELLI *et al.*, 2004; HERMOSILLA *et al.*, 2009; JIANG *et al.*, 2013).

Diversos experimentos têm sido conduzidos utilizando-se o processo Fenton para degradação de SHs (DE JULIO *et al.*, 2006; WU *et al.*, 2010b; MORAVIA *et al.*, 2011; WEI *et al.*, 2011; JUNG *et al.*, 2013). Em pesquisas voltadas para o aumento na eficiência e melhoria das condições operacionais, como não necessitar acidificação do meio, menores concentrações dos reagentes para redução nos custos de tratamento, tem sido avaliado o uso de catalisadores

auxiliares (Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Zn^{2+} e outros metais de transição), principalmente para a reação Fenton modificado, observando-se a influência desses em outros processos de oxidação (ANDREOZZI *et al.*, 2000; ZHANG; HUANG, 2003; FERNANDEZ *et al.*, 2004; ZHENG *et al.*, 2004; FRIEDRICH *et al.*, 2012; NIDHEESH; GANDHIMATHI, *no prelo*). Segundo relatos de alguns autores (DEGUILLAUME *et al.*, 2004; HUANG *et al.*, 2009), observou-se que poderia haver a redução de Mn^{4+} , na presença de H_2O_2 , à Mn^{2+} e este participar da catálise da reação Fenton.

Com base no que fora apresentado, este trabalho consistiu na utilização do processo Fenton, utilizando-se duas fontes de Fe: Fe^{2+} na forma de sulfato ferroso heptahidratado – $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (geralmente o mais utilizado na literatura) e Fe^{3+} na forma de hematita - Fe_2O_3 (começa a ser utilizada em alguns trabalhos), adicionando-se como catalisador o Mn (processo Fenton modificado) na forma de dióxido de manganês – MnO_2 (Mn^{4+}), tendo-se o objetivo de analisar a eficiência destes na degradação de ácidos húmicos.

4.2. Material e Métodos

Conduziu-se o experimento nos Laboratórios de Qualidade Ambiental e de Análises Químicas do Departamento de Química da Universidade Federal de Goiás, situados na cidade de Catalão, Goiás (latitude $18^\circ 09' 16''$ S, longitude $47^\circ 55' 44''$ W, altitude 907 m e clima Aw, segundo a classificação Köppen).

A variável dependente foi a eficiência de remoção do poluente, sendo as variáveis independentes avaliadas o efeito da dosagem do H_2O_2 , dos catalisadores, do tempo de reação e do pH inicial da solução a ser tratada. A resposta direta foi a leitura da concentração do poluente, convertida para concentração relativa (C/Co) e eficiência de remoção, possibilitando-se, assim, fazer inferências em relação ao efeito das variáveis independentes.

Ainda não existem métodos de determinação direta da concentração de ácidos húmicos (VOGEL *et al.*, 1999; MERTIG *et al.*, 2002; RODRIGUES *et al.*, 2009), porém, em águas superficiais, podem ser determinados indiretamente pela absorvância de luz ultravioleta a 254 nm (KORSHIN *et al.*, 1997; RODRIGUES

et al., 2006; USEPA, 2009; APHA *et al.*, 2012). O método utilizado neste experimento foi o 5910-B do *Standard Methods* (APHA *et al.*, 2012).

O planejamento estatístico escolhido para o desenvolvimento deste experimento foi o Delineamento Composto Central (DCC).

Utilizando-se o DCC torna-se possível gerar superfícies de resposta que auxiliam no desenvolvimento, melhoria e otimização de processos. Permitem a geração de informações suficientes para a obtenção de respostas de interesse ao experimento por meio de superfícies dimensionais (MACIEIRA, 2011). Segundo ESTATCAMP (2011), o DCC é muito utilizado quando há interesse na otimização de um processo em que se tem a influência de vários fatores em uma variável resposta.

Os níveis baixos e altos dos fatores independentes foram os seguintes: 4 e 6 para o pH inicial das corridas (X_1), 90 e 210 mg L⁻¹ para H₂O₂ (X_2), 15 e 45 mg L⁻¹ para Fe (X_3 – sendo dois delineamentos, experimento 1, utilizando-se Fe²⁺, e experimento 2, utilizando-se Fe³⁺), 15 e 45 mg L⁻¹ para Mn (X_4 – Mn⁴⁺) e 60 e 120 minutos para o tempo de reação (X_5), conforme explicitado na Tabela 4.1.

Na Tabela 4.2 estão apresentados os valores reais dos fatores de cada ensaio a ser realizado. Sendo 50 ensaios, 32 pontos do fatorial (2⁵), 8 pontos centrais, para estimativa do erro experimental e 10 pontos axiais para verificação da curvatura de resposta.

O valor de α do delineamento difere do delineamento original de Composição Central de 5 fatores e 5 níveis ($\alpha = 2,38$), recalculou-se o α (2), diminuindo-se um pouco a rotabilidade, mas garantindo-se a ortogonalidade. Esse tipo de modificação é comum, sendo que alguns autores como PARAMPALLI *et al.* (2007) já a realizaram, garantindo bons resultados e diminuindo, ainda mais, o número de análises.

Tabela 4.1. Arranjo experimental ensaiado para o poluente ácidos húmicos

Variáveis	Símbolo	Código				
		-2	-1	0	1	2
pH inicial	X ₁	3	4	5	6	7
[H ₂ O ₂] - mg L ⁻¹	X ₂	30	90	150	210	270
[Fe] (mg L ⁻¹)	X ₃	0	15	30	45	60
[Mn] (mg L ⁻¹)	X ₄	0	15	30	45	60
Tempo de reação (minutos)	X ₅	30	60	90	120	150

Tabela 4.2. Matriz de valores com o pH inicial das corridas (pH₀), das concentrações de H₂O₂, Fe, Mn e do tempo de reação (t) no Delineamento Composto Central

Corrida	pH ₀	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	Mn ⁴⁺ (mg L ⁻¹)	t (minutos)
1	4	90	15	15	60
2	4	90	15	15	120
3	4	90	15	45	60
4	4	90	15	45	120
5	4	90	45	15	60
6	4	90	45	15	120
7	4	90	45	45	60
8	4	90	45	45	120
9	4	210	15	15	60
10	4	210	15	15	120
11	4	210	15	45	60
12	4	210	15	45	120
13	4	210	45	15	60
14	4	210	45	15	120
15	4	210	45	45	60
16	4	210	45	45	120
17	6	90	15	15	60
18	6	90	15	15	120
19	6	90	15	45	60
20	6	90	15	45	120
21	6	90	45	15	60
22	6	90	45	15	120
23	6	90	45	45	60
24	6	90	45	45	120
25	6	210	15	15	60
26	6	210	15	15	120
27	6	210	15	45	60
28	6	210	15	45	120
29	6	210	45	15	60
30	6	210	45	15	120
31	6	210	45	45	60
32	6	210	45	45	120
33	3	150	30	30	90
34	7	150	30	30	90
35	5	30	30	30	90
36	5	270	30	30	90
37	5	150	0	30	90
38	5	150	60	30	90
39	5	150	30	0	90
40	5	150	30	60	90
41	5	150	30	30	30
42	5	150	30	30	150
43	5	150	30	30	90
44	5	150	30	30	90
45	5	150	30	30	90
46	5	150	30	30	90
47	5	150	30	30	90
48	5	150	30	30	90
49	5	150	30	30	90
50	5	150	30	30	90

As soluções de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foram preparadas utilizando-se solução de H_2O_2 com 30% m/m, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9,7 \text{ mol L}^{-1}$ e densidade de $1,1 \text{ g mL}^{-1}$. A fonte de manganês adicionada como catalisador foi o óxido de manganês (MnO_2). Já as soluções de ferro foram obtidas utilizando-se dois catalisadores diferentes, no primeiro experimento utilizou-se o sulfato ferroso heptahidratado ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e no segundo utilizou-se o minério de ferro (Fe_2O_3 , hematita). O minério de ferro foi proveniente da Mina de Fábrica da mineradora Vale, de Congonhas, MG e foi cedido pelo Prof. André Carlos Silva do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Goiás, Campus Catalão. A composição química aproximada do mesmo está apresentada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Composição aproximada do minério de ferro utilizado

Substâncias	Composição (% em massa)
Hematita (Fe_2O_3)	97,34
Óxido de Ferro (FeO)	0,10
Dióxido de Silício (SiO_2)	1,17
Óxido de alumínio (Al_2O_3)	0,41
Óxido de Cálcio (CaO)	0,66
Óxido de Magnésio (MgO)	0,24
Fósforo (P)	0,04
Perda por calcinação (PPC)	0,04
Enxofre (S)	0,002

Todas as etapas experimentais foram realizadas em condição ambiente ($\bar{T} = 25,6 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1,5$). A solução estoque de ácidos húmicos (Sigma Aldrich) foi preparada pela diluição de 0,5 g de AH em um balão de 0,1 L avolumado com hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo agitada por um período de 48 horas, ficando assim com uma concentração de 5 g L^{-1} de AH (ZOUBOULIS *et al.*, 2004).

A concentração inicial de ácidos húmicos adotada para as corridas, após a revisão bibliográfica (MOTHEO; PINHEDO, 2000), foi de 30 mg L^{-1} que, segundo BRUM (2005), é o limite superior das concentrações encontradas em águas superficiais. Para o preparo das corridas, pipetou-se 3 mL da solução estoque em balões volumétricos de 500 mL, completando-os com água deionizada.

Corrigiu-se, depois de realizada a diluição da concentração inicial de AHs, o pH das corridas, conforme o arranjo experimental sugere, utilizando-se ácido sulfúrico (H_2SO_4) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, quando necessária a diminuição do pH, e hidróxido de sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ quando necessária a elevação do pH.

Depois de realizadas as dosagens dos reagentes ($[\text{Fe}]$, $[\text{Mn}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$) as corridas foram submetidas aos tempos de reação citados, sob agitação de 100 rpm no equipamento Jartest (KANG *et al.*, 2002; MORTAZAVI *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2007; KHALID *et al.*, 2011). Após o tempo de agitação previsto, adicionou-se sulfito de sódio em uma relação estequiométrica de 1,1:1 ($3,71 \times 1,1 = 4,08 \text{ g de Na}_2\text{SO}_3$ por g de H_2O_2) e deixou-se mais 5 minutos reagindo para cessar por completo a reação de Fenton (LIU *et al.*, 2003). Após isso, filtrou-se a amostra em membrana de $0,45 \mu\text{m}$, e leu-se a absorbância em espectrômetro, no comprimento de onda de 254 nm.

Para a construção da curva de calibração, foram feitas amostras com diluições em água deionizada com concentrações de ácidos húmicos de 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 e 30,0 mg L^{-1} e, também, preparou-se um “branco” somente com água deionizada. Na Figura 4.1, está apresentada a curva de calibração obtida.

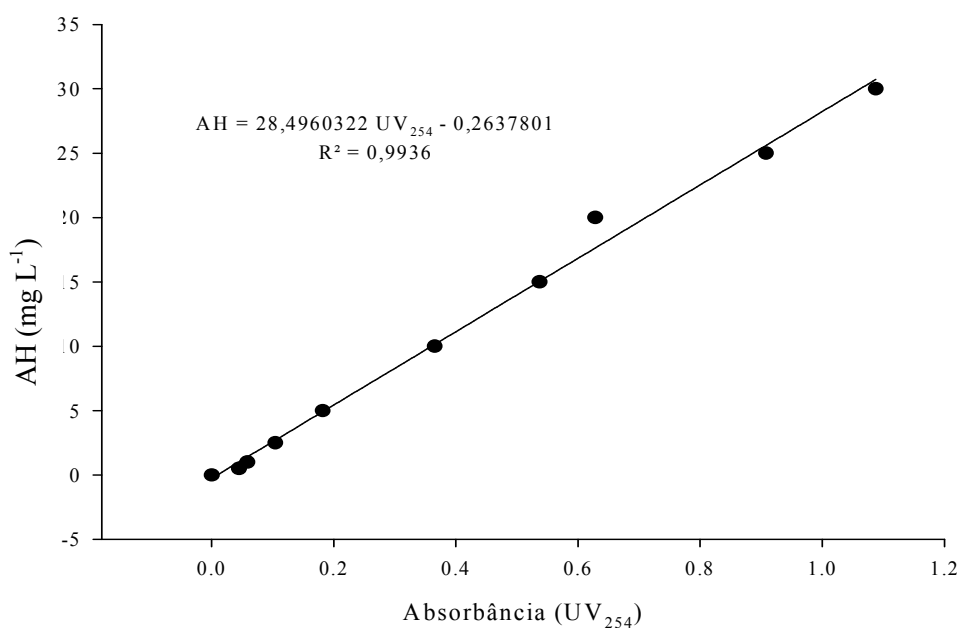


Figura 4.1. Curva de calibração: concentração de ácidos húmicos *versus* absorbância (UV_{254}).

Superfícies de resposta e modelos de degradação dos constituintes foram gerados considerando-se o nível de significância estabelecido de 0,05. A estimativa do valor dos coeficientes de todas as regressões foi obtida pelo método dos mínimos quadrados, sendo sua significância avaliada pelo teste t.

A adequação dos modelos propostos foi avaliada pela análise do resíduo, classificado como "falta de ajuste" e "erro puro" e analisando-se a proporção da variação explicada pelo modelo, isto é, pela análise do coeficiente de determinação (R^2). Uma vez obtido um modelo ajustado à resposta, sua otimização foi feita pela definição de uma função de desejabilidade restrita no intervalo de 0 a 1, para a qual se adotou como limites inferior, médio e superior de concentração relativa os valores de 1, 0,5 e 0,01, respectivamente. Os cálculos e gráficos foram elaborados utilizando-se o aplicativo Statistica 10.0 (STATSOFT, 2011).

4.3. Resultados e Discussão

Nas Tabelas 4.4 e 4.5 estão apresentadas as eficiências de degradação e a concentração relativa (C/C_0) junto aos respectivos tratamentos sugeridos pelo delineamento, utilizando-se como fonte de ferro o $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) e a Hematita- Fe_2O_3 (Fe^{3+}) e a fonte de manganês o MnO_2 (Mn^{4+}).

De maneira geral pode-se observar (Tabelas 4.4 e 4.5) que o processo Fenton modificado, utilizando-se o Fe^{2+} - $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, apresentou, de modo global, maiores eficiências do que aquele em que foi utilizado o Fe^{3+} - Fe_2O_3 . Verificou-se, também, que o Mn^{4+} - MnO_2 não foi considerado um catalisador eficiente para o processo Fenton.

Tabela 4.4. Fatores e níveis do delineamento composto central com suas respectivas eficiências de degradação utilizando-se como fonte de ferro o $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) e a fonte de manganês o MnO_2 (Mn^{4+})

Corrida	pH	[H ₂ O ₂] mg L ⁻¹	[Fe] mg L ⁻¹	[Mn] mg L ⁻¹	t (min)	Fe ²⁺	
						Eficiência (%)	C/C ₀
1	4	90	15	15	60	0,0	1,00
2	4	90	15	15	120	0,0	1,00
3	4	90	15	45	60	0,0	1,00
4	4	90	15	45	120	0,0	1,00
5	4	90	45	15	60	99,2	0,01
6	4	90	45	15	120	96,5	0,04
7	4	90	45	45	60	95,3	0,05
8	4	90	45	45	120	94,9	0,05
9	4	210	15	15	60	0,0	1,00
10	4	210	15	15	120	80,4	0,20
11	4	210	15	45	60	0,0	1,00
12	4	210	15	45	120	72,6	0,27
13	4	210	45	15	60	96,3	0,04
14	4	210	45	15	120	94,7	0,05
15	4	210	45	45	60	87,0	0,13
16	4	210	45	45	120	86,8	0,13
17	6	90	15	15	60	0,0	1,00
18	6	90	15	15	120	13,0	0,87
19	6	90	15	45	60	0,0	1,00
20	6	90	15	45	120	0,0	1,00
21	6	90	45	15	60	96,5	0,04
22	6	90	45	15	120	94,8	0,05
23	6	90	45	45	60	94,2	0,06
24	6	90	45	45	120	95,2	0,05
25	6	210	15	15	60	0,0	1,00
26	6	210	15	15	120	85,9	0,14
27	6	210	15	45	60	0,0	1,00
28	6	210	15	45	120	0,0	1,00
29	6	210	45	15	60	93,7	0,06
30	6	210	45	15	120	89,4	0,11
31	6	210	45	45	60	88,6	0,11
32	6	210	45	45	120	91,4	0,09
33	3	150	30	30	90	90,7	0,09
34	7	150	30	30	90	58,0	0,42
35	5	30	30	30	90	95,5	0,05
36	5	270	30	30	90	87,2	0,13
37	5	150	0	30	90	23,4	0,77
38	5	150	60	30	90	95,1	0,05
39	5	150	30	0	90	97,7	0,02
40	5	150	30	60	90	90,0	0,10
41	5	150	30	30	30	97,9	0,02
42	5	150	30	30	150	87,9	0,12
43	5	150	30	30	90	92,6	0,07
44	5	150	30	30	90	91,0	0,09
45	5	150	30	30	90	89,8	0,10
46	5	150	30	30	90	91,4	0,09
47	5	150	30	30	90	92,0	0,08
48	5	150	30	30	90	90,9	0,09
49	5	150	30	30	90	94,9	0,05
50	5	150	30	30	90	91,9	0,08

Tabela 4.5. Fatores e níveis do delineamento composto central com suas respectivas eficiências de degradação utilizando-se como fonte de ferro a Hematita-Fe₂O₃ (Fe³⁺) e a fonte de manganês o MnO₂ (Mn⁴⁺)

Corrida	pH ₀	[H ₂ O ₂] mg L ⁻¹	[Fe] mg L ⁻¹	[Mn] mg L ⁻¹	T (min)	Fe ³⁺	
						Eficiência (%)	C/C ₀
1	4	90	15	15	60	22,47	0,78
2	4	90	15	15	120	0,00	1,00
3	4	90	15	45	60	21,91	0,78
4	4	90	15	45	120	0,00	1,00
5	4	90	45	15	60	20,88	0,79
6	4	90	45	15	120	0,00	1,00
7	4	90	45	45	60	21,02	0,79
8	4	90	45	45	120	0,00	1,00
9	4	210	15	15	60	21,09	0,79
10	4	210	15	15	120	0,00	1,00
11	4	210	15	45	60	22,03	0,78
12	4	210	15	45	120	0,00	1,00
13	4	210	45	15	60	17,46	0,83
14	4	210	45	15	120	0,00	1,00
15	4	210	45	45	60	19,82	0,80
16	4	210	45	45	120	0,00	1,00
17	6	90	15	15	60	15,64	0,84
18	6	90	15	15	120	0,00	1,00
19	6	90	15	45	60	16,74	0,83
20	6	90	15	45	120	0,00	1,00
21	6	90	45	15	60	0,00	1,00
22	6	90	45	15	120	0,00	1,00
23	6	90	45	45	60	14,73	0,85
24	6	90	45	45	120	0,00	1,00
25	6	210	15	15	60	18,48	0,82
26	6	210	15	15	120	4,68	0,95
27	6	210	15	45	60	14,24	0,86
28	6	210	15	45	120	0,20	1,00
29	6	210	45	15	60	17,04	0,83
30	6	210	45	15	120	8,36	0,92
31	6	210	45	45	60	16,07	0,84
32	6	210	45	45	120	9,36	0,91
33	3	150	30	30	90	11,76	0,88
34	7	150	30	30	90	9,34	0,91
35	5	30	30	30	90	25,35	0,75
36	5	270	30	30	90	24,58	0,75
37	5	150	0	30	90	20,60	0,79
38	5	150	60	30	90	26,48	0,74
39	5	150	30	0	90	22,59	0,77
40	5	150	30	60	90	21,49	0,79
41	5	150	30	30	30	19,35	0,81
42	5	150	30	30	150	20,64	0,79
43	5	150	30	30	90	7,23	0,93
44	5	150	30	30	90	3,29	0,97
45	5	150	30	30	90	3,08	0,97
46	5	150	30	30	90	15,85	0,84
47	5	150	30	30	90	13,85	0,86
48	5	150	30	30	90	14,58	0,85
49	5	150	30	30	90	18,90	0,81
50	5	150	30	30	90	13,15	0,87

Obteve-se um modelo de regressão polinomial de segunda ordem (Equação 4.1) contendo 5 termos lineares, 5 termos quadráticos e 10 termos de

interações utilizando-se o módulo DOE do aplicativo Statistica 10.0 (STATSOFT, 2011). O nível de significância estabelecido foi de $\alpha = 0,05$.

$$Y = b_1 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ij} X_i^2 + \sum_i \sum_j b_{ij} X_i X_j + e \quad \text{Equação 4.1}$$

Em que:

- Y = Concentração Relativa - C/C₀;
- b₁ = Intercepto;
- X = Fatores;
- b_z = Coeficientes de regressão (z = i, j ou ij);
- e = Erro.

Na Tabela 4.6 está apresentada a análise de variância para a eficiência de degradação dos ácidos húmicos tratados pelo processo Fenton modificado – Fe²⁺, sendo o modelo completo de regressão de concentração relativa significativo (p < 0,001) e pode ser considerado preditivo. Apesar da falta de ajuste ser significativa, pode ser considerada aparente, pois como as respostas nos pontos centrais foram muito próximas e o quadrado médio do erro puro muito baixo (razões para o F da falta de ajuste muito elevado), o modelo pode ser considerado válido para fins preditivos (SOUZA; MENEZES, 2008). O coeficiente de determinação do modelo (R²) mostrou que 84,95% da variação na resposta foram explicadas pela função estimada.

Tabela 4.6. Análise de variância (ANOVA) do modelo completo de regressão para a eficiência de degradação dos ácidos húmicos tratados pelo processo Fenton modificado – Fe²⁺

Fonte de Variação	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado
Regressão	20	6,8805	0,3440	8,1739*
Resíduo	29	1,2206	0,0421	
Falta de Ajuste	22	1,2190	0,0554	248,8000*
Erro Puro	7	0,0016	0,0002	
Total	49	8,1011		

*Valores significativos a 5% de probabilidade

Na Tabela 4.7 está apresentada a análise de variância para a eficiência de degradação dos ácidos húmicos tratados utilizando-se o processo Fenton modificado – Fe³⁺. Não é coerente fazer maiores inferências com esses dados, uma vez que o coeficiente de determinação do modelo (R²) mostrou que apenas

56,48% da variação na resposta foram explicadas pela função estimada e o modelo completo de regressão de concentração relativa não foi significativo.

Tabela 4.7. Análise de variância (ANOVA) do modelo completo de regressão para a eficiência de degradação dos ácidos húmicos tratados utilizando-se o processo Fenton modificado – Fe³⁺

Fonte de Variação	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado
Regressão	20	0,2329	0,0116	1,9419 ^{n.s.}
Resíduo	29	0,1739	0,0060	
Total	49	0,4068		

^{n.s.} Não Significativo

Na Tabela 4.8 podem ser visualizados os coeficientes de regressão da equação polinomial de segunda ordem para a degradação de ácido húmico pelo processo Fenton modificado Fe²⁺ e Mn⁴⁺, juntamente com os resultados de significância dos termos lineares, quadráticos e das interações dos termos do modelo.

Tabela 4.8. Coeficientes de regressão do modelo quadrático para eficiência de degradação dos ácidos húmicos tratados utilizando-se o processo Fenton modificado – Fe²⁺ (Fe₂SO₄.7H₂O) e Mn⁴⁺ (MnO₂)

Parâmetro	Coefficiente	Erro Padrão	t(29)	p
Intercepto*	5,81869	1,412909	4,11823	0,000290
pH*	-1,03712	0,403929	-2,56758	0,015661
pH x pH*	0,09445	0,036267	2,60444	0,014364
[H ₂ O ₂]	-0,00723	0,004977	-1,45174	0,157308
[H ₂ O ₂] x [H ₂ O ₂]	0,00001	0,000010	1,43299	0,162553
[Fe]*	-0,08009	0,018891	-4,23970	0,000208
[Fe] x [Fe]*	0,00059	0,000161	3,64371	0,001043
[Mn]	-0,02475	0,018891	-1,30999	0,200481
[Mn] x [Mn]	0,00020	0,000161	1,25944	0,217915
t	-0,01561	0,010542	-1,48052	0,149517
t x t	0,00005	0,000040	1,32534	0,195404
pH x [H ₂ O ₂]	0,00040	0,000604	0,65782	0,515840
pH x [Fe]	-0,00098	0,002418	-0,40701	0,686992
pH x [Mn]	0,00153	0,002418	0,63331	0,531492
pH x t	0,00053	0,001209	0,44227	0,661573
[H ₂ O ₂] x [Fe]*	0,00009	0,000040	2,27947	0,030180
[H ₂ O ₂] x [Mn]	0,00003	0,000040	0,80564	0,427007
[H ₂ O ₂] x t	-0,00004	0,000020	-1,94872	0,061063
[Fe] x [Mn]	-0,00011	0,000161	-0,68023	0,501752
[Fe] x t*	0,00018	0,000081	2,23173	0,033524
[Mn] x t	0,00006	0,000081	0,80303	0,428489

*Variáveis significativas em nível de 5% de significância; R² = 0,8495; R²ajustado = 0,7457.

Para facilitar a visualização das variáveis que tiveram efeito significativo ($p \leq 0,05$), podem-se visualizar na Figura 4.2 (Fe^{2+}) o Gráfico de Pareto, onde estão apresentados os efeitos que são estatisticamente importantes dentro das variáveis independentes investigadas. Aqueles que ultrapassaram a linha de significância são considerados significativos, enquanto que os fatores que não ultrapassaram a linha não são significativos, portanto não influenciaram na degradação dos ácidos húmicos, pelo processo Fenton. O valor ao lado da barra representa os valores da estatística do teste t e o tamanho da barra é proporcional ao efeito estimado que a variável em questão tenha sobre a variável resposta.

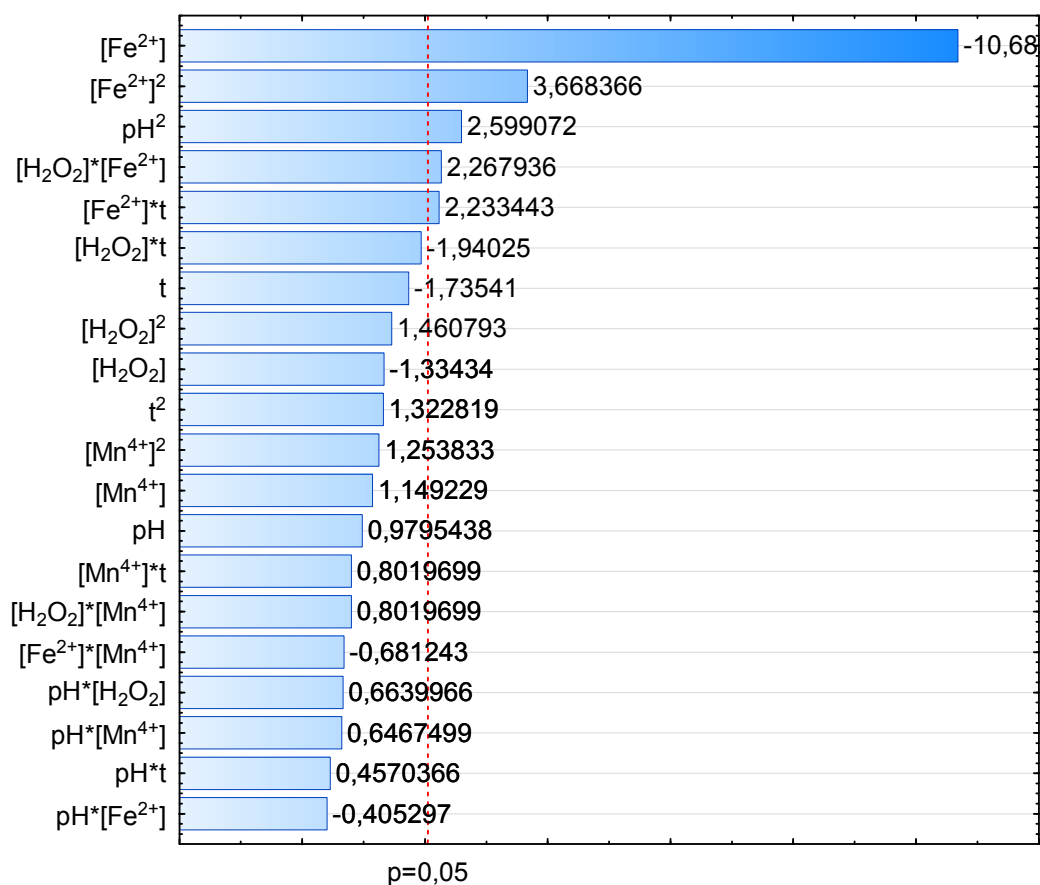


Figura 4.2. Gráfico de Pareto do delineamento experimental utilizado (DCC) obtido para a degradação dos ácidos húmicos via processo Fenton, utilizando-se como catalisadores Fe^{2+} e Mn^{4+} .

4.3.1. Fenton modificado utilizando-se Fe^{2+} e Mn^{4+}

Pode-se observar (Tabela 4.4) que os ensaios 1, 2, 3, 4, 9, 11, 17, 19, 20, 25, 27 e 28 não apresentaram eficiência e foram aqueles em que utilizaram baixas $[\text{Fe}]$ (15 mg L^{-1}). Os únicos ensaios sob esta baixa concentração de ferro adicionada, nos quais se obteve certa eficiência (entre 72,6 e 86,8%) foram os ensaios 10, 12, e 26, que continham alta concentração de H_2O_2 (210 mg L^{-1}) e permaneceram sob um tempo de reação mais elevado (120 min).

Dentre os tratamentos que apresentaram eficiência superior a 95%, pode-se observar que o pH esteve entre 4 e 6 (moda = 5), a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ entre 30 e 90 mg L^{-1} (moda = 90 mg L^{-1}), a $[\text{Fe}]$ entre 30 e 60 mg L^{-1} (moda = 45 mg L^{-1}), a $[\text{Mn}]$ entre 0 e 45 mg L^{-1} (moda = 15 mg L^{-1}) e o tempo de reação entre 30 e 120 min (moda = 60 min). Nestes ensaios, as relações em massa de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} = 2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mn} = 6$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{AH} = 3$ apresentaram as maiores eficiências.

Pode-se visualizar na Figura 4.2, o efeito das variáveis testadas bem com sua significância ($p \leq 0,05$). As variáveis que foram significativas na degradação das SHs foram, as concentrações de Fe^{2+} (efeito linear e quadrático), o pH (efeito quadrático) e as interações entre Fe^{2+} vs H_2O_2 e Fe^{2+} vs tempo de reação.

Nas Figuras 4.3 e 4.4 estão apresentados os gráficos de contorno para a concentração relativa (C/C_0) de ácidos húmicos sob efeito da interação das variáveis independentes, que tiveram efeito significativo.

Observou-se (Figura 4.3) que, em concentrações de Fe^{2+} de 30 mg L^{-1} e concentração de H_2O_2 de 150 mg L^{-1} se estima obter degradação de praticamente todo AH. O mesmo se nota em concentração de 45 mg L^{-1} para Fe^{2+} e concentrações de 90 mg L^{-1} e 210 mg L^{-1} para H_2O_2 .

Com base na interação da $[\text{Fe}^{2+}]$ com o tempo de reação (Figura 4.4), pode-se estimar que, para concentrações de Fe^{2+} de 30 mg L^{-1} , em tempos de reação de noventa minutos se obterão as máximas eficiências de degradação ($C/C_0 < 0,1$). Porém, para menores tempos de reação em maiores concentrações de Fe^{2+} também se nota elevadas eficiência de degradação.

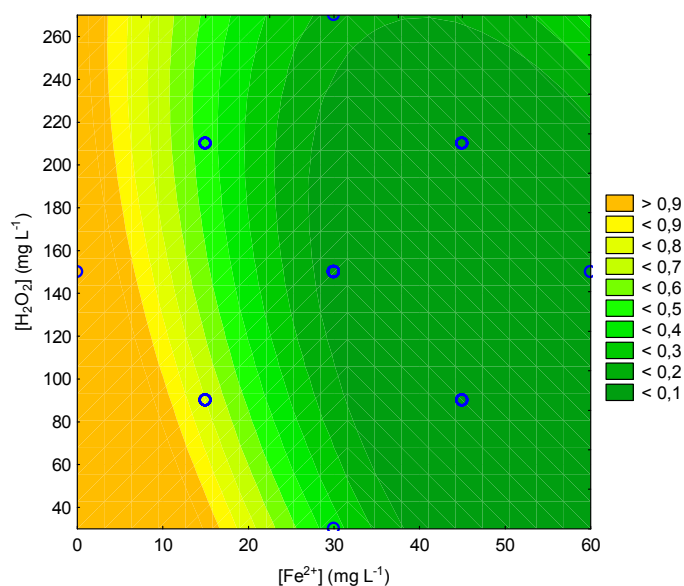


Figura 4.3. Gráfico de contorno para concentração relativa (C/C_0) de ácidos húmicos em função da interação das variáveis $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ (pH = 5, $[Mn^{4+}] = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 90 \text{ min}$).

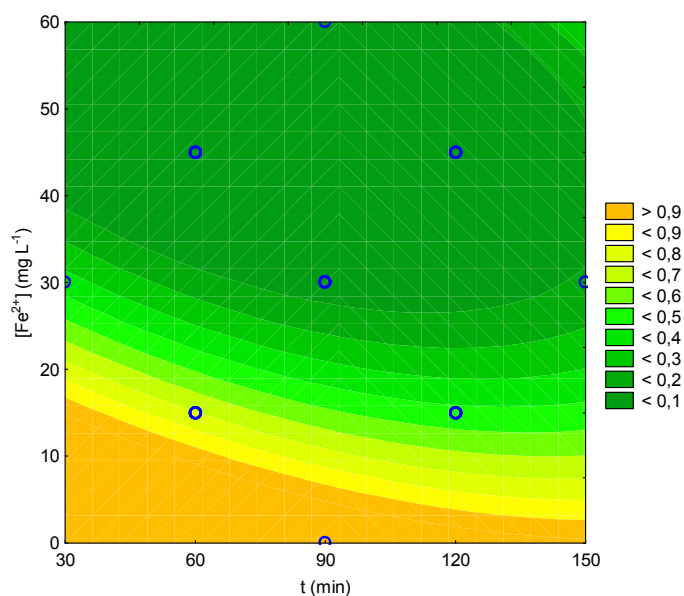


Figura 4.4. Gráfico de contorno para concentração relativa (C/C_0) de ácidos húmicos em função da interação das variáveis $[Fe^{2+}]$ e t (pH = 5, $[H_2O_2] = 150 \text{ mg L}^{-1}$, $[Mn^{4+}] = 30 \text{ mg L}^{-1}$).

4.3.1.1. Influência do pH inicial

No processo Fenton, o pH inicial tem importância expressiva na oxidação de compostos orgânicos, pois estes sistemas são baseados na especiação de Fe^{2+}

usado na catálise da reação. O pH ácido é fundamental para a reação de Fenton, uma vez que a presença de íons H^+ favorece a decomposição do H_2O_2 e desloca o equilíbrio da reação para geração de HO^- e de HO^\bullet .

Observou-se (Tabela 4.4) maior degradação de AH quando o pH esteve mais ácido, porém notou-se que, em pH 6, também houve elevadas eficiências (88,6-96,5%), nos casos onde houve maior disponibilidade de Fe^{2+} para a reação. Fato que corrobora com a ideia de outros autores (BARBUSIŃSKI, 2009; LEE; SEDLAK, 2009) de não somente se obter degradações consideráveis em pHs mais ácidos.

O efeito quadrático da variável pH, ajustada ao modelo (aumentando-se a eficiência de degradação do AH do pH 3 ao 5 e voltando a diminuir do pH 5 ao 7, também foi observado por outros autores, como por WU *et al.* (2010a) que, analisando a degradação de substâncias húmicas (ácidos fúlvicos e ácidos húmicos) do lixiviado de aterro sanitário, utilizando-se o processo Fenton com uma relação mássica $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ de 3,65:1 (molar 6:1) e tempo de reação de 120 min, verificaram que a eficiência de degradação ($\cong 60\%$, pH 1) elevou-se conforme o aumento no pH inicial do meio reativo até o pH 4 ($\cong 85\%$) e voltou a diminuir até o pH 8, quando alcançou valor próximo de 17%. Os mesmos autores observaram que, sob tempos de reação semelhantes aos testados neste experimento, a eficiência máxima atingida foi de 85,2%, valor este abaixo dos obtidos neste trabalho. Acredita-se que essa menor eficiência possa estar relacionada à elevada concentração inicial de substância húmicas ($\cong 3.980 \text{ mg L}^{-1}$) presente no lixiviado.

4.3.1.2. Concentração de peróxido de hidrogênio

Verificou-se efeito negativo do aumento na concentração de H_2O_2 na degradação dos ácidos húmicos (um exemplo é a corrida 36 – Tabela 4.4), pois, nessa condição, o peróxido começa a transformar o radical hidroxila em outro radical menos reativo (produção do radical peridróxido).

Verifica-se com base na literatura (PARK *et al.*, 2006; TESSARO, 2008) que a relação mássica $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ para que se atinjam melhores eficiências deva

ser 1,8:1 (relação molar 3:1). A relação mássica de $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ de 3,65:1 (molar 6:1) observada no experimento realizado por WU *et al.* (2010a), pode ser, também, outro fator que ajude a explicar essa menor eficiência que os autores observaram, pois o excesso de oxidante, atua como um *scavenger* ou *quencher*, transformando o radical livre em outro menos reativo, ou podendo, até mesmo, neutralizar completamente a reação (RENZ, 2003).

No experimento dos mesmos autores supracitados, observou-se comportamento semelhante ao obtido neste experimento em relação a elevação da $[\text{H}_2\text{O}_2]$. A medida que se eleva a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ há aumento de eficiência na degradação do AH, até um certo valor e depois passa a ser constante ou com uma leve tendência a diminuir (dentro das concentrações experimentadas).

4.3.1.3. Concentração de íons ferro

Enquanto a concentração de ferro esteve elevada, a taxa de remoção de AH aumentou até alcançar um valor máximo a partir do qual não mais proporcionou alterações significativas.

Supostamente o acréscimo de Fe^{2+} acelerou a geração de radicais hidroxila, que proporcionaram aumento na taxa de degradação do AH, porém, conforme já comentado, o aumento da concentração de Fe^{2+} na solução elevou a degradação do AH até uma determinada concentração. Concentrações de Fe^{2+} muito elevadas não demonstraram o que se esperava (maior degradação de AH), e pode até ocasionar o decréscimo na eficiência. Observando-se o Gráfico de Pareto nos efeitos testados (Figura 4.2), pode-se verificar, nitidamente, que a afirmativa supracitada é verdadeira, pois se considerando o efeito linear da $[\text{Fe}^{2+}]$ na concentração relativa (C/Co), tem-se efeito significativo. Quanto maior a $[\text{Fe}^{2+}]$ adicionada menor será a concentração relativa, contudo, também houve efeito significativo para o efeito quadrático da $[\text{Fe}^{2+}]$, o que significa que devido ao coeficiente do regressor ter dado positivo, a concavidade da parábola é voltada para cima, o que mostra que, ao aumentar a $[\text{Fe}^{2+}]$, tem-se menor concentração relativa (maior eficiência), porém, a partir de certa $[\text{Fe}^{2+}]$, diminui-se a eficiência

de degradação. Comportamento semelhante foi observado em outros experimentos (WU *et al.*, 2010a; JUNG *et al.*, 2013).

O excesso de íons Fe^{2+} pode ter sido prejudicial à eficiência do processo, pois o mesmo pode gerar competição entre eles, pelos radicais hidroxila e o composto orgânico degradado (AH).

4.3.1.4. Concentração de Manganês

Observou-se (Figura 4.2) que a $[\text{Mn}^{4+}]$, apesar de não apresentar efeito significativo, tende a seguir comportamento linear e quadrático em relação à eficiência na degradação de AHs. No intervalo de dados do delineamento experimental realizado, quanto maior a $[\text{Mn}^{4+}]$ menor foram as eficiências de degradação. Isso indica que a utilização do Mn^{4+} como catalisador da reação Fenton não foi boa alternativa como aditivo no processo Fenton modificado. Conforme apresentado por DEGUILLAUME *et al.* (2004), a reação $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Mn}^{4+}$, sem explicitar a fonte de manganês, geraria como produto $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{O}_2$ e, seguindo o raciocínio de HUANG *et al.* (2009), em meio ácido (maior $[\text{H}^+]$, resultado da reação anterior) ocorreria a reação $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{OH}^{\cdot} + \text{OH}^-$, no entanto, aparentemente, não foi o que se observou neste experimento.

4.3.1.5. Tempo de Reação

O tempo de reação depende das outras variáveis já discutidas anteriormente, contudo, neste experimento, mostrou-se intimamente relacionado à concentração de ferro (Figura 4.4). Analisando-se as médias globais de eficiência de degradação, quanto maior o tempo de reação, maiores as eficiências, estando esses resultados dentro do esperado, o que é corroborado por outros autores KAVITHA e PALANIVELU (2004), BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR (2012) e WANG *et al.* (2013).

4.3.2. Fenton modificado utilizando-se Fe^{3+} e Mn^{4+}

Neste experimento, foram verificadas baixas eficiências na remoção de AHs ao se substituir a fonte de ferro do processo Fenton de Fe^{2+} por Fe^{3+} . A máxima eficiência obtida foi de 26,48% ($C/C_0 = 0,74$), valor bem distante do obtido no experimento em que foi utilizado, como fonte de ferro, o Fe^{2+} (99,2%).

Devido a um coeficiente de determinação relativamente baixo (56,48%) e a não significância do modelo, não é aconselhável inferir sobre os efeitos das variáveis testadas. O que se pode inferir em relação ao experimento realizado é que a substituição do Fe^{2+} pelo Fe^{3+} , conforme sugerido em alguns experimentos (SPUHLER *et al.*, 2010; TONY *et al.*, 2010), como catalisador da reação Fenton, para as condições aqui testadas, não se mostrou substituição plausível de ser utilizada. Prova disto foram as baixas eficiências de degradação, possivelmente, decorrentes da degradação mais lenta do H_2O_2 com o Fe^{3+} do que na presença de Fe^{2+} (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

DU *et al.* (2006) verificaram que sob pH mais ácido (3) e elevada $[\text{H}_2\text{O}_2]$, a substituição do Fe^{2+} por Fe^{3+} - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ possibilitou boas eficiências de degradação do AHs. ARAÚJO (2008), utilizando como fonte de Fe^{3+} a hematita, também observou somente haver eficiência em pHs mais ácidos, porém essas foram menores do que quando comparadas com a utilização de Fe^{2+} . Eficiências próximas a 100% somente foram obtidas quando se utilizou Fe^{3+} sob pH de 2,5.

4.3.3. Otimização do Processo Fenton modificado

Com base nos resultados obtidos neste experimento, verificou-se que o Fe^{3+} (Fe_2O_3) não foi bom catalisador para a reação Fenton. A adição do Mn^{4+} (MnO_2) ao processo Fenton, transformando-o no denominado Fenton modificado, também não foi suscetível de sucesso, fato que pode ser verificado tanto pelo efeito linear como quadrático, sendo que, quanto maior a concentração de Mn^{4+} menor a eficiência de degradação do processo.

No processo Fenton modificado utilizando Fe^{2+} em que se obteve significância do modelo de regressão, e houve significância na falta de ajuste do

modelo, pode-se efetuar a análise das condições de otimização das variáveis testadas, obtendo os valores ótimos para essas variáveis, por meio da função de desejabilidade, tal como apresentado na Figura 4.5.

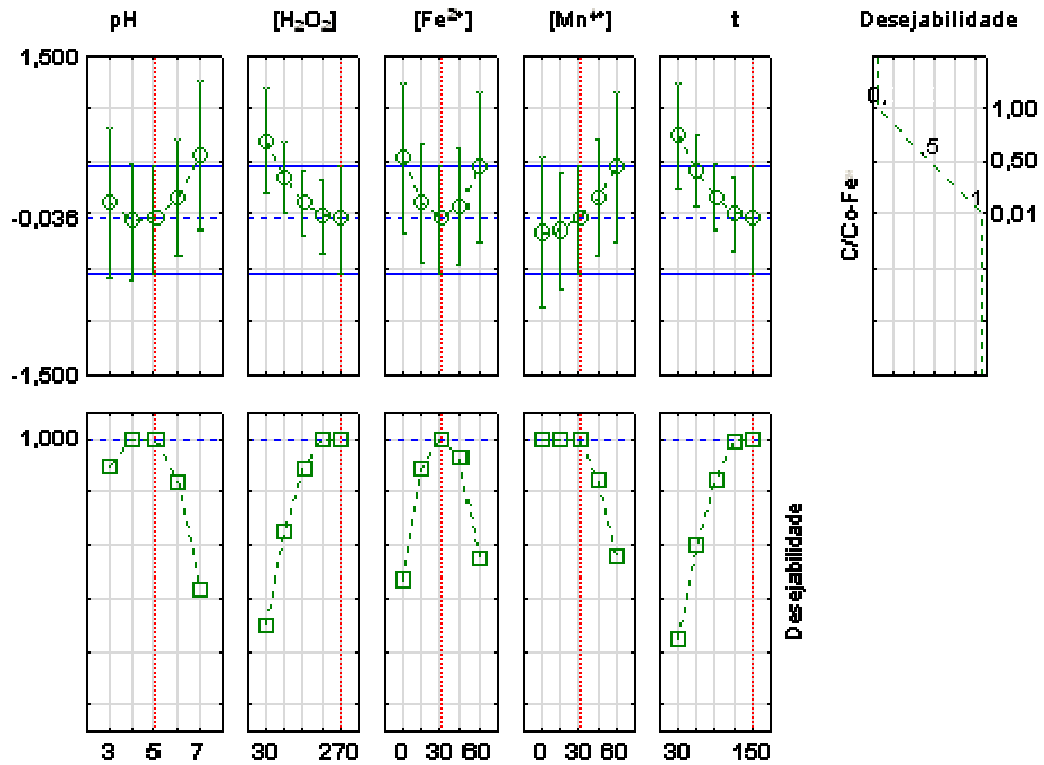


Figura 4.5. Perfil dos valores preditivos e função de desejabilidade.

Na Figura 4.5, os cinco primeiros perfis são relativos à variação da resposta preditiva de cada fator, analisando-se individualmente cada fator, mantendo-se fixo um nível dentro de um fator e variando os demais fatores e níveis. O sexto perfil superior mostra a faixa da resposta de desejabilidade ($0 < D < 1$). Quanto maior o valor de D, mais conveniente é a resposta do sistema, ou seja, o valor máximo de D é a condição otimizada do sistema. Nos cinco perfis inferiores, visualiza-se a desejabilidade individual para cada fator e a desejabilidade global igual a 1, que é para se obter a otimização. As linhas verticais pontilhadas presentes nos gráficos correspondem aos valores ótimos dos parâmetros estudados. Para este caso estudado, pode-se notar que desconsiderando-se a concentração de Fe²⁺, nas demais variáveis não há somente um valor para a condição de máximo da desejabilidade, sendo assim, pode-se

obter melhores eficiências de degradação com o pH em 4 e 5, a $[H_2O_2]$ em 210 e 270 $mg L^{-1}$, a $[Fe^{2+}]$ em 30 $mg L^{-1}$, a $[Mn^{4+}]$ em 0 $mg L^{-1}$ e o t em 120 e 150 min.

A condição mais econômica, pensando-se em etapa complementar a uma estação de tratamento de água, seria pH 5, onde não haveria, ou haveria menor necessidade, a acidificação do efluente; $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$ e $[Mn^{4+}]$ em 210, 30 e 0 $mg L^{-1}$, para menor gasto com insumos e o t em 120 min para menor tempo de operação.

4.4. Conclusões

As variáveis que influenciaram diretamente, tiveram efeito significativo, a eficiência de degradação do ácido húmico pelo processo Fenton modificado foram por ordem de influência: $[Fe^{2+}]$ efeito linear e quadrático, pH efeito quadrático, interação $[H_2O_2]$ vs $[Fe^{2+}]$ e interação $[Fe^{2+}]$ vs t.

O processo Fenton modificado usando-se Fe^{3+} - Fe_2O_3 , adicionando-se Mn^{4+} - MnO_2 , não pode ser considerado boa alternativa, enquanto que, utilizando-se Fe^{2+} - $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$, pode ser considerado bom para a degradação de ácidos húmicos;

A substituição do Fe^{2+} pelo Fe^{3+} como catalisador da reação Fenton não se mostrou adequada para ser utilizada;

Estima-se que operando o processo Fenton modificado com o pH em 4 e 5, a $[H_2O_2]$ em 210 e 270 $mg L^{-1}$, a $[Fe^{2+}]$ em 30 $mg L^{-1}$, a $[Mn^{4+}]$ em 0 $mg L^{-1}$ e o t em 120 e 150 min, se obtenha melhores eficiências na degradação de AHs.

4.5. Referências

- ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R.; SANCHIRICO, R. Manganese-catalysed ozonation of glyoxalic acid in aqueous solutions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v.75, n.1, p.59-65. 2000.
- APHA; AWWA; WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. New York: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation 2012.
- ARAÚJO, F.V.D.F. *Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo*. 2008. 183 f. Tese (Doutorado em Ciências). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*, v.183, n.0, p.1-9. 2012.
- BARBUSIŃSKI, K. Fenton reaction-controversy concerning the chemistry. *Ecological Chemistry and Engineering. S Selected full texts*, v.16, n.3, p.347-358. 2009.
- BRUM, M.C. *Remoção de ácido húmico da água por precipitação e flotação com a utilização de surfatantes catiônicos*. 2005. 61 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Departamento de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- DE JULIO, M.; NEVES, E.F.D.A.; TROFINO, J.C.; DI BERNARDO, L. Emprego do reagente de fenton como agente coagulante na remoção de substâncias húmicas de água por meio da flotação por ar dissolvido e filtração. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v.11, p.260-268. 2006.
- DEGUILLAUME, L.; LERICHE, M.; MONOD, A.; CHAUMERLIAC, N. The role of transition metal ions on HOx radicals in clouds: a numerical evaluation of its impact on multiphase chemistry. *Atmos. Chem. Phys.*, v.4, n.1, p.95-110. 2004.
- DU, Y.; ZHOU, M.; LEI, L. Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process. *Journal of Hazardous Materials*, v.136, n.3, p.859-865. 2006.
- ESTATCAMP - Treinamentos e consultoria em estatística e qualidade. *Superfície de Resposta*. Disponível em: <http://www.portalection.com.br/content/5-método-da-superfície-de-resposta>. Acessado em: 17/01/2013.
- FENTON, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, v.65, p.899-910. 1894.

FERNANDEZ, J.; MARUTHAMUTHU, P.; RENKEN, A.; KIWI, J. Bleaching and photobleaching of Orange II within seconds by the oxone/Co²⁺ reagent in Fenton-like processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.49, n.3, p.207-215. 2004.

FRIEDRICH, L.C.; MENDES, M.A.; SILVA, V.O.; ZANTA, C.L.P.S.; MACHULEK JR., A.; QUINA, F.H. Mechanistic implications of zinc(II) ions on the degradation of phenol by the fenton reaction. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.23, n.7, p.1372-1377. 2012.

GHISELLI, G.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I.; MANSILLA, H.D. Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.167, n.1, p.59-67. 2004.

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C.P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Science of The Total Environment*, v.407, n.11, p.3473-3481. 2009.

HUANG, Y.; LIU, X.; FANG, Y.; WANG, Q.; LAU, K. Degradation of 2, 4-D acid using Mn²⁺ as catalyst under UV irradiation. *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, v.14, n.3, 2009/06/01, p.262-266. 2009.

JIANG, C.; GAO, Z.; QU, H.; LI, J.; WANG, X.; LI, P.; LIU, H. A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment: Part II. Influence of organic compounds on Fe(III)/Fe(II) interconversion and the course of reactions. *Journal of Hazardous Materials*, v.250–251, n.0, p.76-81. 2013.

JUNG, H.-J.; HONG, J.-S.; SUH, J.-K. A comparison of fenton oxidation and photocatalyst reaction efficiency for humic acid degradation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.19, n.4, p.1325-1330. 2013.

KANG, S.-F.; LIAO, C.-H.; CHEN, M.-C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, v.46, n.6, p.923-928. 2002.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, v.55, n.9, p.1235-1243. 2004.

KHALID, A.; KHAN, A.S.; NAZLI, Z.-I.-H.; MAHMOOD, T.; SIDDIQUE, M.T.; MAHMOOD, S.; ARSHAD, M. Post-treatment of aerobically pretreated poultry litter leachate using fenton and photo-fenton processes. *International Journal of Agriculture and Biology*, v.13, n.3, p.439-443. 2011.

KORSHIN, G.V.; LI, C.-W.; BENJAMIN, M.M. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory. *Water Research*, v.31, n.7, p.1787-1795. 1997.

LEE, C.; SEDLAK, D.L. A novel homogeneous Fenton-like system with Fe(III)-phosphotungstate for oxidation of organic compounds at neutral pH values. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.311, n.1-2, p.1-6. 2009.

LIU, W.; ANDREWS, S.A.; STEFAN, M.I.; BOLTON, J.R. Optimal methods for quenching H₂O₂ residuals prior to UFC testing. *Water Research*, v.37, n.15, p.3697-3703. 2003.

MACIEIRA, R.P. *Produção de compósito do tipo gesso-polímero para aplicação na fabricação de painéis externos em edificações*. 2011. 96 f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais Universidade Católica de Pernambuco, 2011.

MERTIG, M.; KLEMM, D.; ZÄNKER, H.; POMPE, W. Scanning force microscopy of two - dimensional structure formation in thin humic acid films. *Surface and interface analysis*, v.33, n.2, p.113-117. 2002.

MORAVIA, W.G.; LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. *Química Nova*, v.34, n.8, p.1370-1377. 2011.

MORTAZAVI, S.; SABZALI, A.; REZAEI, A. Sequence-Fenton Reaction for Decreasing Phenol Formation during Benzene Chemical Conversion in Aqueous Solutions. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, v.2, n.2, p.62-71. 2005.

MOTHEO, A.J.; PINHEDO, L. Electrochemical degradation of humic acid. *Science of the Total Environment*, v.256, n.1, p.67-76. 2000.

NIDHEESH, P.V.; GANDHIMATHI, R. Comparative Removal of Rhodamine B from Aqueous Solution by Electro-Fenton and Electro-Fenton-like Processes. *CLEAN – Soil, Air, Water. no prelo*.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.D.; VILLA, R.D.; OLIVEIRA, M.C.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova*, v.30, p.400-408. 2007.

OLIVEIRA, L.C.A.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D.Q.L.; GUARIEIRO, A.L.N.; PEREIRA, M.C. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. *Química Nova*, v.30, p.925-929. 2007.

PARAMPALLI, A.; ESKRIDGE, K.; SMITH, L.; MEAGHER, M.; MOWRY, M.; SUBRAMANIAN, A. Developement of serum-free media in CHO-DG44

cells using a central composite statistical design. *Cytotechnology*, v.54, n.1, p.57-68. 2007.

PARK, J.H.; CHO, I.H.; CHANG, S.W. Comparison of Fenton and Photo-Fenton Processes for Livestock Wastewater Treatment. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v.41, n.2, 2012/02/15, p.109-120. 2006.

RATNAWEERA, H.; GJESSING, E.; OUG, E. Influence of physical-chemical characteristics of natural organic matter (NOM) on coagulation properties: An analysis of eight Norwegian water sources. *Water Science and Technology*, v.40, n.9, p.89-95. 1999.

RENZ, S.V. Seminário apresentado na disciplina Bioquímica do Tecido Animal, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Veterinárias da UFRGS. *Oxidação e antioxidantes*. Disponível em: http://www6.ufrgs.br/favet/lacvet/restrito/pdf/oxid_antiox.pdf. Acessado em: 15/02/2012.

RODRIGUES, A.; BRITO, A.; JANKNECHT, P.; PROENCA, M.F.; NOGUEIRA, R. Quantification of humic acids in surface water: effects of divalent cations, pH, and filtration. *J. Environ. Monit.*, v.11, n.2, p.377-382. 2009.

RODRIGUES, A.L.; NOGUEIRA, R.; JANKNECHT, P.; BRITO, A.G. Monitoring natural organic matter in surface water by UV spectroscopy: effects of calcium, magnesium and pH value. In: Second IASTED International Conference on Advanced Technology in the Environmental Field, 2006, Lanzarote, Canary Islands, Spain. *Proceedings...* Lanzarote, Canary Islands, Spain:Acta Press, 2006. 54-56 p.

SOUZA, M.L.D.; MENEZES, H.C.D. Otimização do processo de extrusão termoplástica da mistura castanha do Brasil com farinha de mandioca. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.28, p.659-667. 2008.

SPUHLER, D.; ANDRÉS RENGIFO-HERRERA, J.; PULGARIN, C. The effect of Fe²⁺, Fe³⁺, H₂O₂ and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing Escherichia coli K12. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.96, n.1-2, p.126-141. 2010.

STATSOFT. Statistica: StatSoft Inc.: Data analysis software system p. 2011.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F.L.; STENSEL, H.D. *Wastewater engineering : treatment and reuse*. Boston: McGraw-Hill. 2003. xxviii, 1819 p. p. (McGraw-Hill series in civil and environmental engineering)

TESSARO, E.P. *Avaliação de processos oxidativos para o tratamento ambientalmente adequado de fluidos de corte*. 2008. 82 f. Mestrado em Química (Dissertação). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

TONY, M.A.; ZHAO, Y.Q.; EL-SHERBINY, M.F. Fenton and Fenton-like AOPs for alum sludge conditioning: effectiveness comparison with different Fe^{2+} and Fe^{3+} salts. *Chemical Engineering Communications*, v.198, n.3, 2010/11/23, p.442-452. 2010.

USEPA. *Determination of Total Organic Carbon and Specific UV Absorbance at 254 nm in Source Water and Drinking Water*. Cincinnati: National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency. 2009. 56 p. (EPA/600/R-09/122)

VOGEL, E.; GEBNER, R.; HAYES, M.H.B.; KIEFER, W. Characterisation of humic acid by means of SERS. *Journal of Molecular Structure*, v.482-483, n.0, p.195-199. 1999.

WANG, W.-M.; SONG, J.; HAN, X. Schwertmannite as a New Fenton-like Catalyst in the Oxidation of Phenol by H_2O_2 . *Journal of Hazardous Materials*, v.no prelo, n.0. 2013.

WEI, M.-C.; WANG, K.-S.; HSIAO, T.-E.; LIN, I.C.; WU, H.-J.; WU, Y.-L.; LIU, P.-H.; CHANG, S.-H. Effects of UV irradiation on humic acid removal by ozonation, Fenton and Fe^0 /air treatment: THMFP and biotoxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials*, v.195, n.0, p.324-331. 2011.

WU, Y.; ZHOU, S.; QIN, F.; PENG, H.; LAI, Y.; LIN, Y. Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation. *Process Safety and Environmental Protection*, v.88, n.4, p.276-284. 2010a.

WU, Y.; ZHOU, S.; QIN, F.; ZHENG, K.; YE, X. Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, v.179, n.1-3, p.533-539. 2010b.

ZHANG, H.; HUANG, C.-H. Oxidative Transformation of Triclosan and Chlorophene by Manganese Oxides. *Environmental Science & Technology*, v.37, n.11, 2003/06/01, p.2421-2430. 2003.

ZHENG, Z.-W.; LEI, L.-C.; XU, S.-J.; CEN, P.-L. Heterogeneous UV/Fenton catalytic degradation of wastewater containing phenol with Fe-Cu-Mn-Y catalyst. *Journal of Zhejiang University Science*, v.5, n.2, p.206-211. 2004.

ZOUBOULIS, A.I.; XIAO-LI, C.; KATSOYIANNIS, I.A. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. *Journal of Environmental Management*, v.70, n.1, p.35-41. 2004.

5. EFICIÊNCIA NA DEGRADAÇÃO DE FENOL VIA PROCESSO FENTON MODIFICADO

Resumo

O objetivo principal deste estudo foi verificar as condições ótimas do processo Fenton modificado na degradação de fenol, utilizando-se Mn^{2+} como catalisador coadjuvante da reação Fenton. Avaliou-se o efeito dos fatores independentes $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$, $[Mn^{2+}]$ e t (tempo de reação) na eficiência de degradação de fenol sob dois pHs (3 e 5). O arranjo experimental adotado foi o delineamento Box-Behnken, tendo como variável resposta a concentração relativa (C/C_0) de fenol após os tratamentos sugeridos. As inferências foram conduzidas utilizando-se análise de variância, gráfico de Pareto, metodologia de superfície de resposta e função de desejabilidade. As variáveis que foram significativas ($p \leq 0,05$) na degradação do fenol sob pH 3 foram: $[H_2O_2]$ efeito linear, $[Mn^{2+}]$ efeito quadrático, tempo de reação efeito linear e $[Fe^{2+}]$ efeito quadrático, já sob o pH 5 foram: interação entre $[H_2O_2]$ vs $[Fe^{2+}]$, $[Mn^{2+}]$ efeito linear e o tempo de reação efeito linear e quadrático. Observou-se que a adição de Mn^{2+} , auxiliou na degradação do fenol em pHs mais ácidos (3), obtendo-se a condição ótima: $[H_2O_2]$ em 210 mg L^{-1} , $[Fe^{2+}]$ em 20, 40 ou 60 mg L^{-1} , $[Mn^{2+}]$ em 60 mg L^{-1} e o t de 90 min. Já em pHs menos ácidos (5), observou-se que o processo Fenton convencional foi a alternativa mais eficiente, sendo a condição ótima: $[H_2O_2]$ em 90 mg L^{-1} , $[Fe^{2+}]$ em 20 mg L^{-1} , $[Mn^{2+}]$ indiferente e o t de 90 min. Conclui-se que seria mais viável se efetuar a degradação de fenol sob pH 5, $[H_2O_2]$ de 90 mg L^{-1} , $[Fe^{2+}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo de reação de 30 min.

Palavras-chave: compostos fenólicos, processo oxidativo avançado, reação Fenton

PHENOL DEGRADATION EFFICIENCY VIA MODIFIED FENTON PROCESS

Abstract

The main goal of this study was determining the optimal conditions to modified Fenton process in the phenol degradation, using Mn^{2+} as a supporting catalyst in the Fenton reaction. It was evaluated the effect of independent factors $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$, $[Mn^{2+}]$ and t (reaction time) in the phenol degradation efficiency in two pHs, 3 and 5. The experimental design used was the Box-Behnken, having as dependent variable the relative concentration (C/C_0) of phenol after the treatments suggested. The inference was conducted using variance analysis, Pareto chart, response surface methodology and desirability function. The variables that were significant ($p \leq 0.05$) in phenol degradation under pH 3 were: $[H_2O_2]$ linear effect, $[Mn^{2+}]$ quadratic effect reaction, time linear effect and $[Fe^{2+}]$ quadratic effect, as in the pH 5 were: interaction between $[H_2O_2]$ vs. $[Fe^{2+}]$, $[Mn^{2+}]$ linear effect and reaction time linear and quadratic effect. It was observed that the addition of Mn^{2+} , assisted in the phenol degradation at more acidic pH (3) being the optimum condition: $[H_2O_2]$ 210 mg L⁻¹, $[Fe^{2+}]$ 20, 40 or 60 mg L⁻¹, $[Mn^{2+}]$ 60 mg L⁻¹ and t in 90 min. In less acid pH (5) it was observed that the conventional Fenton process was an efficient alternative, and the optimum condition was: $[H_2O_2]$ 90 mg L⁻¹, $[Fe^{2+}]$ 20 mg L⁻¹, $[Mn^{2+}]$ indifferent and t in 90 min. Therefore, it was concluded that it would be more feasible making the phenol degradation under pH 5, $[H_2O_2]$ of 90 mg L⁻¹, $[Fe^{2+}]$ 20 mg L⁻¹ and reaction time of 30 min.

Keywords: phenolic compounds, oxidative advanced process, Fenton reaction

5.1. Introdução

A diversidade e o crescimento das atividades industriais faz com que hoje se tenha um rol de diferentes poluentes. Com a crescente contaminação das águas, estudos sobre tratamento de águas e efluentes têm seguido diversos caminhos, em busca de alternativas de tratamento mais econômicas, eficientes e ambientalmente adequadas.

O fenol é um composto extremamente tóxico ao meio ambiente, geralmente chega aos corpos d'água como efluente de refinarias de petróleo, indústrias de fármacos, pesticidas, polpa e papel, processamento de frutos do cafeeiro, assim como diversas outras plantas químico-industriais (PIMENTEL *et al.*, 2008; FIA *et al.*, 2010; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2012).

A presença de fenol na água de abastecimento pode causar danos ao fígado e rins dos seres humanos e a alta concentração de fenol na água pode causar a morte da biota aquática. Devido a sua difícil degradação, assim como a ineficiência de tratamentos, águas e efluentes contendo fenol geram sérios problemas ambientais (ZENG *et al.*, 2013)

Dentre as alternativas de tratamento que começam a surgir, os processos oxidativos avançados (POAs) estão recebendo grande destaque pelo seu potencial de aplicação para remoção dos mais diversos tipos de contaminantes (CESCONETTO NETO, 2002; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2012).

O processo Fenton é um dos POAs mais estudados e dele derivaram outros processos (Eletro-Fenton, Foto-Fenton, Fenton-Modificado, entre outros). Contudo, ainda apresenta resultados contraditórios no que se refere às condições ideais para que se obtenha altas eficiências na degradação de poluentes (GOLDSTEIN *et al.*, 1993). Acredita-se que a grande quantidade de variáveis de influência nas reações é que geram essa contradição. Da mesma maneira, o próprio poluente e seus intermediários podem também estar contribuindo na grande variação na eficiência desses processos.

No que tange estudos envolvendo o fenol e o processo Fenton, registram-se relatos desde a década de 1950 (BATES *et al.*, 1950; STEIN; WEISS, 1951; LINDSAY SMITH; NORMAN, 1963). Dentre as principais variáveis estudadas e

que influenciam a reação, citam-se o pH inicial, as concentrações dos reagentes H₂O₂ e Fe e o tempo de reação (AHMADI *et al.*, 2005; RODRIGUES *et al.*, 2008; HASAN *et al.*, 2011; AHMADIAN *et al.*, 2013). Com relação aos denominados processos Fenton modificado, os relatos não são abundantes. Na Tabela 5.1 sumarizam-se as principais conclusões reportadas na literatura técnico-científica sobre o assunto na degradação de fenol.

Tabela 5.1. Resumo de trabalhos da literatura que utilizaram processo Fenton e Fenton modificado para a degradação de fenol e compostos fenólicos

Ref.	[fenol] ₀	Valores ótimos e Remoções*	Conclusões
1	95-100 mg L ⁻¹ de fenol	[H ₂ O ₂] = 364 mg L ⁻¹ [Fe ²⁺] = 3 mg L ⁻¹ 100% em t = 9 min pH 3-5	No processo Fenton, degradou-se o fenol mais rápido que outros POAs.
2	2,1-5,2 mg L ⁻¹ de PT ^a	[H ₂ O ₂] = 8500 mg L ⁻¹ [Fe ²⁺] = 1675 mg L ⁻¹ 99,5% em t = 4 h pH 4	No processo Fenton, com o aumento do pH diminuiu-se a eficiência e obteve-se melhores eficiências com relação mássica H ₂ O ₂ :Fe ²⁺ de ≅5.
3	1380 mg L ⁻¹ de pHB ^b	[H ₂ O ₂] = 136000 mg L ⁻¹ [Fe ²⁺] = 560 mg L ⁻¹ 100% em t = 20 min pH 3,2	Processo Fenton sob pH 3,2 foi eficiente para a degradação do fenol, porém com o aumento do pH houve decréscimo da eficiência.
4	94 mg L ⁻¹ de fenol	[H ₂ O ₂] = 85000 mg L ⁻¹ [Fe ³⁺] = 7000 mg L ⁻¹ 90% em t = 40 min pH 3	A substituição do Fe ²⁺ por Fe ³⁺ sob pH ácido e elevada [H ₂ O ₂] permitiu boas eficiências de degradação.
5	100 mg L ⁻¹ de 4-CP ^c	[H ₂ O ₂] = 500 mg L ⁻¹ [Fe ⁰] = 1000 mg L ⁻¹ ≅100%, t ≅ 10 min, pH 3 ≅100%, t ≅ 25 min, pH 4	As melhores eficiências de degradação foram obtidas em condições ácidas.

¹ESPLUGAS *et al.* (2002), ²AHMADI *et al.* (2005), ³RIVAS *et al.* (2001), ⁴DU *et al.* (2006), ⁵ZHOU *et al.* (2008). ^aPolifenóis totais, ^bÁcido 4-hidroxibenzoico, ^c4-clorofenol. *Valores calculados com base nas informações fornecidas nas referências.

Objetivou-se, com este trabalho, analisar as variáveis que têm influência na eficiência de degradação do processo Fenton modificado e também verificar a aplicabilidade deste processo na degradação do fenol.

5.2. Material e Métodos

Conduziu-se o experimento nos Laboratórios de Qualidade Ambiental e de Análises Químicas do Departamento de Química da Universidade Federal de Goiás, situados na cidade de Catalão, Goiás (latitude 18° 09' 16" S, longitude 47° 55' 44" W, altitude 907 m e clima Aw, segundo a classificação Köppen).

A variável dependente foi a eficiência na remoção do poluente, sendo avaliadas as seguintes variáveis independentes: (i) concentração do H_2O_2 , (ii) concentração de Fe^{2+} (usando-se o sulfato de ferroso heptahidratado, $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), (iii) concentração de Mn^{2+} (usando-se o sulfato de manganês monohidratado, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e (iv) tempo de reação. Os testes foram realizados sob dois pH iniciais, condição mais ácida recomendada na literatura, pH 3, e condição menos ácida (pH 5), por ficar próximo a valores que podem ser encontrados em determinadas etapas de estações de tratamento de água, na qual se espera conseguir boa eficiência de degradação.

A resposta direta foi a determinação da concentração remanescente de fenol, por meio da leitura da absorbância, segundo o método 5330-D (APHA *et al.*, 2012) baseado na ligação oxidativa do fenol com 4-aminoantipirina em meio alcalino. A partir das concentrações efluentes, obteve-se a concentração relativa e a eficiência de remoção, permitindo, assim, que se pudessem fazer as inferências do efeito de todas as variáveis independentes.

A concentração inicial da corrida foi fixada em 30 mg L^{-1} de fenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$). As soluções de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foram preparadas utilizando-se H_2O_2 com 30% m/m, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9,7 \text{ mol L}^{-1}$ e $d = 1,1 \text{ g mL}^{-1}$. A fonte de manganês adicionada como catalisador foi o sulfato de manganês monohidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Já as soluções de ferro foram preparadas utilizando-se o sulfato ferroso heptahidratado ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Para analisar o efeito das variáveis independentes testadas, utilizou-se o delineamento Box-Behnken. Nesse delineamento rotacional, baseado em experimentos com blocos incompletos balanceados, trabalhou-se com três níveis para cada fator empregado e não tem pontos de vértice, sendo muito utilizado quando há restrições físicas e econômicas (ESTATCAMP, 2011; NIST/SEMATECH, 2012).

Este delineamento consta de 4 pontos fatoriais por bloco, seis blocos com variação de dois fatores em cada, e três pontos centrais (BOX; BEHNKEN, 1960). Os níveis baixos e altos dos fatores independentes, selecionados após revisão da literatura, foram os seguintes: 90 e 210 mg L^{-1} para $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (X_1), 20 e 100 mg L^{-1}

para $[\text{Fe}^{2+}]$ (X_2), 20 e 100 mg L^{-1} para $[\text{Mn}^{2+}]$ (X_3) e 30 e 90 minutos para t (tempo de reação, X_4), conforme explicitado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Arranjo experimental ensaiado para o poluente fenol

Variáveis	Símbolo	Código		
		-1	0	1
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg L^{-1})	X_1	90	150	210
$[\text{Fe}^{2+}]$ (mg L^{-1})	X_2	20	60	100
$[\text{Mn}^{2+}]$ (mg L^{-1})	X_3	20	60	100
tempo de reação (min)	X_4	30	60	90

Na Tabela 5.3 estão apresentados os valores reais dos fatores de cada ensaio a ser realizado. Sendo 27 ensaios, 24 pontos do fatorial (4 x 6), 3 pontos centrais, para estimativa do erro experimental.

Tabela 5.3. Matriz de valores da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg L^{-1}), da $[\text{Fe}^{2+}]$ (mg L^{-1}), da $[\text{Mn}^{2+}]$ (mg L^{-1}) e do tempo de reação t (min) no delineamento Box-Behnken

Corrida	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	$[\text{Fe}^{2+}]$	$[\text{Mn}^{2+}]$	t
1	90	20	60	60
2	90	100	60	60
3	210	20	60	60
4	90	60	20	60
5	90	60	60	30
6	150	60	20	30
7	90	60	60	90
8	150	60	20	90
9	150	60	100	30
10	150	20	60	30
11	150	60	100	90
12	150	20	60	90
13	90	60	100	60
14	150	20	20	60
15	150	100	20	60
16	150	20	100	60
17	150	100	100	60
18	210	100	60	60
19	210	60	20	60
20	210	60	100	60
21	150	100	60	30
22	210	60	60	30
23	150	100	60	90
24	210	60	60	90
25	150	60	60	60
26	150	60	60	60
27	150	60	60	60

Todas as etapas experimentais foram realizadas em condição ambiente ($\bar{T} = 22,5 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1,4$). A concentração inicial de fenol adotada para as corridas foi de 30 mg L^{-1} , as corridas foram preparadas e diluídas em balões volumétricos de 500 mL, completando-os com água deionizada.

Corrigiu-se, depois de realizada a diluição da concentração inicial de fenol, o pH das corridas, conforme o arranjo experimental sugere, utilizando-se ácido sulfúrico (H_2SO_4) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, quando necessária a diminuição do pH, e hidróxido de sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ quando necessária a elevação do pH.

Depois de realizadas as dosagens dos reagentes ($[\text{Fe}]$, $[\text{Mn}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$) as corridas foram submetidas aos tempos de reação citados, sob agitação de 100 rpm no equipamento Jartest (KANG *et al.*, 2002; MORTAZAVI *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2007; KHALID *et al.*, 2011). Após o tempo de agitação previsto, adicionou-se sulfito de sódio em uma relação estequiométrica de 1,1:1 ($3,71 \times 1,1 = 4,08 \text{ g de Na}_2\text{SO}_3 \text{ por g de H}_2\text{O}_2$) e deixou-se mais 5 minutos reagindo para cessar por completo a reação de Fenton (LIU *et al.*, 2003).

Para a determinação da concentração de fenol, filtrou-se a amostra em membrana de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, e utilizou-se a metodologia 5530-D do *Standard Methods* (APHA *et al.*, 2012) para quantificação do fenol. Coletou-se 50 mL desta, adicionou-se 1,25 mL de NH_4OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, ajustou-se o pH da solução para $7,9 \pm 0,1$ com tampão fosfato (pH 6,8), adicionou-se 0,5 mL da solução de 4-aminoantipirina 2%, misturou-se bem e adicionou-se 0,5 mL da solução de ferricianeto de potássio 8%, misturou-se bem e, após 15 minutos, leu-se a absorbância em espectrômetro com comprimento de onda em 500 nm. Para a obtenção da curva de calibração, fez-se os mesmos procedimentos com diluições em água deionizada com concentrações de fenol de 1 a 30 mg L^{-1} e também preparou-se um “branco” somente com água destilada e deionizada.

Superfícies de resposta e modelos de degradação dos constituintes foram gerados com o uso do módulo DOE do aplicativo Statistica 10.0 (STATSOFT, 2011). O nível de significância estabelecido foi de 5%.

5.3. Resultados e Discussão

Na Tabela 5.4 estão apresentadas os valores de eficiências de degradação e de concentração relativa (C/C_0) junto aos respectivos tratamentos efetuados, utilizando-se como fonte de ferro o $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) e a fonte de manganês o $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Mn^{2+}), sob os pH iniciais nas corridas de 3 e 5.

Tabela 5.4. Fatores e níveis do delineamento Box-Behnken com suas respectivas eficiências de degradação utilizando-se como fonte de ferro o $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) e a fonte de manganês o $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Mn^{2+})

Corrida	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg L^{-1})	[Fe]	[Mn]	t (min)	pH 3		pH 5	
					Eficiência (%)	C/C_0	Eficiência (%)	C/C_0
1	90	20	60	60	90,92	0,09	93,06	0,07
2	90	100	60	60	91,95	0,08	63,17	0,37
3	210	20	60	60	94,28	0,06	46,62	0,53
4	90	60	20	60	89,18	0,11	96,73	0,03
5	90	60	60	30	93,93	0,06	67,50	0,32
6	150	60	20	30	90,37	0,10	93,12	0,07
7	90	60	60	90	93,29	0,07	92,03	0,08
8	150	60	20	90	94,61	0,05	97,61	0,02
9	150	60	100	30	92,10	0,08	46,80	0,53
10	150	20	60	30	91,74	0,08	62,19	0,38
11	150	60	100	90	94,04	0,06	75,46	0,25
12	150	20	60	90	95,47	0,05	81,39	0,19
13	90	60	100	60	89,04	0,11	80,85	0,19
14	150	20	20	60	93,36	0,07	93,98	0,06
15	150	100	20	60	92,35	0,08	96,40	0,04
16	150	20	100	60	90,16	0,10	88,50	0,11
17	150	100	100	60	93,79	0,06	89,58	0,10
18	210	100	60	60	91,31	0,09	91,79	0,08
19	210	60	20	60	92,82	0,07	96,31	0,04
20	210	60	100	60	95,29	0,05	73,65	0,26
21	150	100	60	30	91,56	0,08	75,78	0,24
22	210	60	60	30	92,54	0,07	65,82	0,34
23	150	100	60	90	92,39	0,08	92,57	0,07
24	210	60	60	90	97,22	0,03	79,72	0,20
25	150	60	60	60	94,05	0,06	93,61	0,06
26	150	60	60	60	94,67	0,05	93,45	0,07
27	150	60	60	60	96,33	0,04	79,94	0,20

Obteve-se um modelo de regressão polinomial de segunda ordem (Equação 5.1) contendo 5 termos lineares, 5 termos quadráticos e 10 termos de

interações utilizando-se o módulo DOE do aplicativo Statistica 10.0 (Statsoft, USA). O nível de significância estabelecido foi de $\alpha = 0,05$.

$$Y = b_1 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ij} X_i^2 + \sum_i \sum_j b_{ij} X_i X_j + e \quad \text{Equação 5.1}$$

Em que:

- Y = Concentração Relativa - C/C₀;
- b₁ = Intercepto;
- X = Fatores;
- b_z = Coeficientes de regressão (z = i, j ou ij);
- e = Erro.

5.3.1. Degradação do fenol - Fenton modificado sob pH 3

Na Tabela 5.5 está apresentada a análise de variância, podendo-se verificar que o modelo completo de regressão de concentração relativa do experimento, sob pH 3, é significativo e pode ser considerado preditivo por não apresentar falta de ajuste significativa. O coeficiente de determinação do modelo (R²) mostrou que 76,16% da variação na resposta foram explicadas pela função estimada. Já o R² ajustado foi igual a 48,34%.

Tabela 5.5. Análise de variância (ANOVA) do modelo completo de regressão para a eficiência de degradação do fenol tratado pelo processo Fenton modificado – pH 3

Fonte de Variação	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado
Regressão	14	0,0085	0,0006	2,9310*
Resíduo	12	0,0025	0,0002	
Falta de Ajuste	10	0,0022	0,0002	1,5954 ^{n.s.}
Erro Puro	2	0,0003	0,0001	
Total	26	0,0110		

*Valores significativos a 5% de probabilidade. ^{n.s.} Não Significativo

Na Tabela 5.6 pode ser visualizado um resumo dos coeficientes de regressão da equação polinomial de segunda ordem, juntamente com os resultados de significância dos termos lineares, quadráticos e das interações dos termos do modelo.

Tabela 5.6. Coeficientes de regressão do modelo quadrático para eficiência de degradação do fenol tratado pelo processo Fenton modificado – pH 3

Parâmetro	Coefficiente	Erro Padrão	t(12)	p
Intercepto*	0,222508	0,088132	2,524703	0,026678
[H ₂ O ₂]	-0,000845	0,000630	-1,341096	0,204722
[H ₂ O ₂] x [H ₂ O ₂]	0,000003	0,000002	1,908919	0,080472
[Fe]	-0,001624	0,000797	-2,038337	0,064179
[Fe] x [Fe]*	0,000009	0,000004	2,407427	0,033068
[Mn]	-0,000809	0,000797	-1,015883	0,329730
[Mn] x [Mn]*	0,000011	0,000004	2,843505	0,014800
T	-0,000290	0,001153	-0,251198	0,805911
t x t	0,000003	0,000007	0,407316	0,690948
[H ₂ O ₂] x [Fe]	0,000004	0,000003	1,388252	0,190293
[H ₂ O ₂] x [Mn]	-0,000003	0,000003	-0,908354	0,381572
[H ₂ O ₂] x t	-0,000007	0,000004	-1,848558	0,089301
[Fe] x [Mn]	-0,000007	0,000005	-1,611546	0,133034
[Fe] x t	0,000006	0,000006	1,007115	0,333756
[Mn] x t	0,000005	0,000006	0,798344	0,440185

*Variáveis significativas em nível de 5% de significância; R² = 0,7616; R²ajustado = 0,4834.

Para facilitar a visualização das variáveis que tiveram efeito significativo ($p \leq 0,05$), pode-se visualizar na Figura 5.1 o gráfico de Pareto, onde estão apresentados os efeitos investigados. Aqueles que ultrapassaram a linha tracejada são significativos, enquanto que os fatores que não ultrapassaram a linha não são significativos, portanto não influenciaram a degradação do fenol pelo processo Fenton.

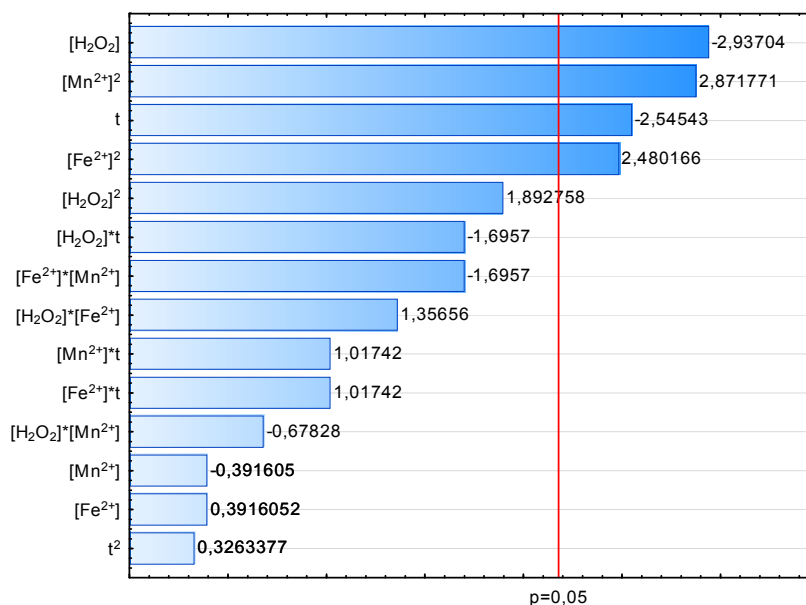


Figura 5.1. Gráfico de Pareto do delineamento experimental utilizado (DBB) obtido para a degradação do fenol via processo Fenton, utilizando-se como catalisadores Fe²⁺ e Mn²⁺ - pH 3.

A variável que teve maior efeito sobre a degradação do fenol foi a $[H_2O_2]$, que teve efeito linear significativo, mostrando que quanto maior a $[H_2O_2]$ maior a eficiência de degradação, dentro dos intervalos testados neste trabalho. Esta variável apresenta tendência aparente de efeito quadrático, conforme se pode observar na Figura 5.2. BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR (2012) testaram diversos processos Fenton (Convencional, Eletro-Fenton, Sono-eletro-fenton e Foto-eletro-Fenton), em todos os testes o comportamento da $[H_2O_2]$ fora semelhante. Contudo, no experimento destes autores, a melhor eficiência atingida para o processo Fenton na degradação de fenol, considerando a influência da $[H_2O_2]$, foi de, aproximadamente, 55%, sob concentração inicial de fenol de 200 mg L^{-1} . No presente trabalho, a menor eficiência observada foi de 89%.

O tempo de reação apresentou efeito linear negativo significativo, quanto maior for o tempo de reação, maior foi a eficiência de degradação, efeito semelhante também se verificou nos trabalhos realizados pelos autores KAVITHA e PALANIVELU (2004), BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR (2012) e WANG *et al.* (2013) na degradação de fenol por processo Fenton convencional.

Desde as menores $[Fe^{2+}]$ até a concentração intermediária, não se observou interferências nas eficiências de degradação do fenol. Entretanto, observou-se que elevando-se a $[Fe^{2+}]$ essa eficiência tende a reduzir. O efeito quadrático da $[Fe^{2+}]$ pode ser explicado pelo excesso de íons Fe^{2+} que pode se tornar prejudicial à eficiência do processo, pois o mesmo pode gerar competição pelos radicais hidroxila, entre ele e o poluente a ser degradado, conforme relatado também por WU *et al.* (2010).

A adição do Mn^{2+} - $MnSO_4 \cdot H_2O$ ao processo Fenton, transformando-o no denominado Fenton modificado, proporcionou boas eficiências na degradação do fenol, conforme sugerido por GOLDSTEIN *et al.* (1993) e HUANG *et al.* (2009), fato que pode ser verificado pelo efeito quadrático positivo significativo (Figura 5.1) que indica que, ao se aumentar a $[Mn^{2+}]$ até 60 mg L^{-1} , aumenta-se a eficiência. A partir desse ponto, se continuar aumentando a $[Mn^{2+}]$ (60 até 90 mg L^{-1}), diminui-se essa eficiência. Essa diminuição na eficiência com o

aumento da $[Mn^{2+}]$ pode ser vista de forma análoga ao que o ocorre com o excesso de Fe na reação.

5.3.1.1. Otimização do processo Fenton modificado sob pH 3

Obteve-se significância do modelo de regressão, no comportamento experimental do processo Fenton modificado, bem como não houve significância na falta de ajuste do modelo. Efetuou-se, então, a análise das condições de otimização das variáveis testadas, obtendo-se os valores ótimos para essas variáveis por meio da função de desejabilidade, conforme apresentado na Figura 5.2.

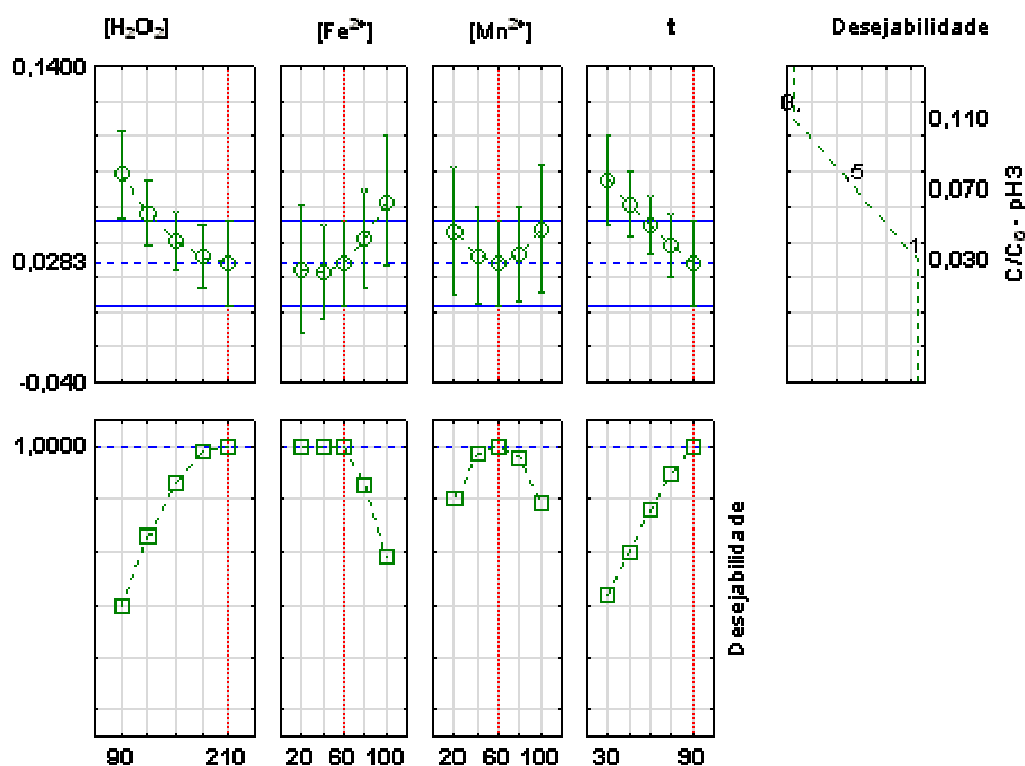


Figura 5.2. Perfil dos valores preditivos e função de desejabilidade.

Na Figura 5.2, os quatro primeiros perfis são relativos à variação da resposta preditiva de cada fator, analisando-se individualmente cada fator, mantendo-se fixo um nível dentro de um fator e variando os demais fatores e níveis. O quinto perfil superior mostra a faixa da resposta de desejabilidade

($0 < D < 1$), quanto maior o valor de D , mais conveniente é a resposta do sistema, ou seja, o valor máximo de D é a condição otimizada do sistema. Nos quatro perfis inferiores visualiza-se a desejabilidade individual para cada fator e a desejabilidade global igual a 1. As linhas verticais pontilhadas presentes nos gráficos correspondem aos valores ótimos dos parâmetros estudados. Para este caso estudado, pode-se notar que é possível se obter melhores eficiências de degradação com a $[H_2O_2]$ em 210 mg L^{-1} , a $[Fe^{2+}]$ em 20, 40 e 60 mg L^{-1} , a $[Mn^{2+}]$ em 60 mg L^{-1} e o t de 90 min.

Além dos valores sugeridos, testaram-se diversos valores na equação do modelo completo (Equação 5.1) e observou-se que se conseguiria obter eficiências de degradação do fenol em Fenton modificado, sob pH 3, entre 94 e 98%, utilizando-se a $[H_2O_2]$ entre 150 e 210 mg L^{-1} , a $[Fe^{2+}]$ entre 20 e 60 mg L^{-1} , a $[Mn^{2+}]$ entre 0 e 60 mg L^{-1} e o t de 90 min. Mantendo-se as demais variáveis nos intervalos supracitados, reduzindo-se o tempo de reação até 30 minutos e retirando-se o Mn^{2+} obter-se-iam eficiências de aproximadamente 88%.

Com base nos resultados obtidos neste experimento, estima-se que as melhores eficiências na remoção de fenol podem ocorrer com a relação mássica $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ variando de 2,5 a 10,5 e o tempo de reação variando entre 30 e 90 min. Eficiências semelhantes na degradação do mesmo poluente e em menor tempo estão relatadas na literatura: 9 min (ESPLUGAS *et al.*, 2002) e 20 min (RIVAS *et al.*, 2001), porém utilizando-se elevadas relações $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ respectivamente de $\cong 120$ e $\cong 240$. Já AHMADI *et al.* (2005) relataram elevadas eficiências quando utilizada a relação mássica $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 5,1$ valor próximo aos testados neste experimento.

5.3.2. Degradação do fenol - Fenton modificado sob pH 5

Na Tabela 5.7 está apresentada a análise de variância, onde o modelo completo de regressão de concentração relativa do experimento sob pH 5 é significativo e pode ser considerado preditivo. O coeficiente de determinação do modelo (R^2) mostrou que 83,87% da variação na resposta foram explicadas pela função estimada.

Tabela 5.7. Análise de variância (ANOVA) do modelo completo de regressão para a eficiência de degradação do fenol tratado pelo processo Fenton modificado – pH 5

Fonte de Variação	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado
Regressão	14	0,4914	0,0351	4,71689*
Resíduo	12	0,0893	0,0074	
Falta de Ajuste	10	0,0770	0,0077	1,2500 ^{n.s.}
Erro Puro	2	0,0123	0,0062	
Total	26	0,5807		

*Valores significativos a 5% de probabilidade. ^{n.s.}Não Significativo

Na Tabela 5.8 pode ser visualizado um resumo dos coeficientes de regressão da equação polinomial de segunda ordem, juntamente com os resultados de significância dos termos lineares, quadráticos e das interações dos termos do modelo.

Tabela 5.8. Coeficientes de regressão do modelo quadrático para eficiência de degradação do fenol tratado pelo processo Fenton modificado – pH 5

Parâmetro	Coefficiente	Erro Padrão	t(12)	p
Intercepto	0,253418	0,527803	0,480138	0,639763
[H ₂ O ₂]	-0,001865	0,003775	-0,494015	0,630214
[H ₂ O ₂] x [H ₂ O ₂]	0,000019	0,000010	1,861640	0,087316
[Fe]	0,007784	0,004772	1,631259	0,128784
[Fe] x [Fe]	0,000022	0,000023	0,931961	0,369728
[Mn]	0,006770	0,004772	1,418799	0,181405
[Mn] x [Mn]	-0,000020	0,000023	-0,873643	0,399459
T	-0,014631	0,006907	-2,118154	0,055718
<i>t x t*</i>	0,000101	0,000042	2,438932	0,031219
[H ₂ O ₂] x [Fe]*	-0,000078	0,000018	-4,351058	0,000943
[H ₂ O ₂] x [Mn]	0,000007	0,000018	0,392423	0,701626
[H ₂ O ₂] x t	0,000015	0,000024	0,616610	0,549011
[Fe] x [Mn]	0,000002	0,000027	0,077864	0,939219
[Fe] x t	0,000005	0,000036	0,139588	0,891301
[Mn] x t	-0,000050	0,000036	-1,400781	0,186605

*Variáveis significativas em nível de 5% de significância; R² = 0,8387; R²ajustado = 0,6506.

Para facilitar a visualização das variáveis que tiveram efeito significativo ($p \leq 0,05$), pode-se visualizar na Figura 5.3 o Gráfico de Pareto, onde estão apresentados os efeitos investigados. Aqueles que ultrapassaram a linha tracejada são significativos, enquanto que os fatores que não ultrapassaram a linha não são significativos, portanto não influenciaram a degradação do fenol pelo processo Fenton.

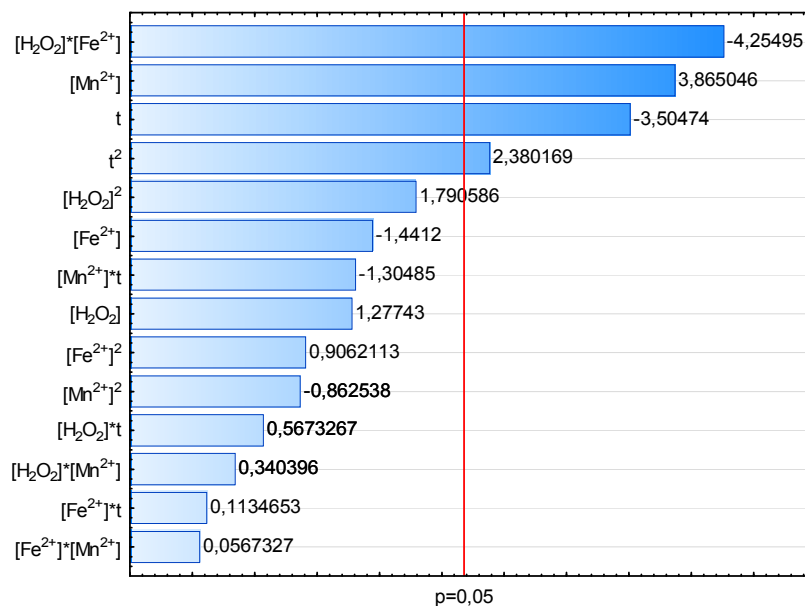


Figura 5.3. Gráfico de Pareto do delineamento experimental utilizado (DBB) obtido para a degradação do fenol via processo Fenton modificado, utilizando-se como catalisadores Fe^{2+} e Mn^{2+} - pH 5.

Na Figura 5.4 está apresentado o gráfico de contorno para a concentração relativa (C/C_0) de fenol sob efeito da interação das variáveis independentes, que tiveram efeito significativo no experimento realizado com pH inicial 5.

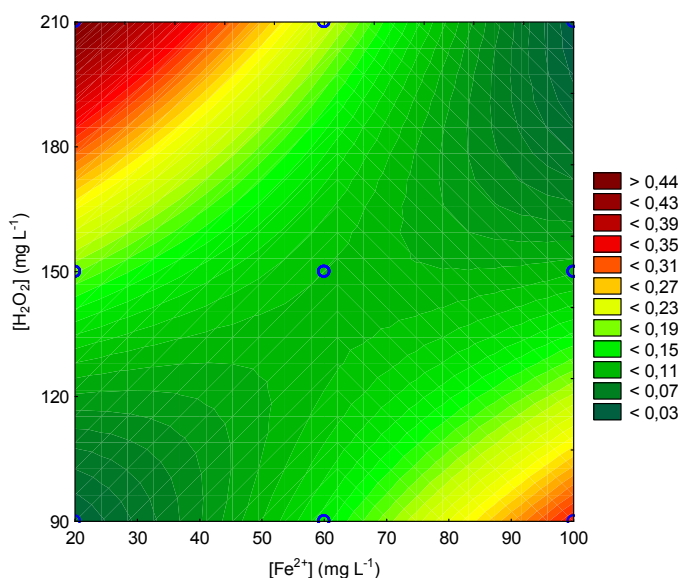


Figura 5.4. Gráfico de contorno para concentração relativa (C/C_0) de fenol em função da interação das variáveis $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ (pH = 5, $[Mn^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 60 \text{ min}$).

Observou-se que o modelo prevê maiores eficiências de degradação (acima de 90%) quando a relação mássica $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ (interação significativa e que apresenta ter o maior efeito na eficiência de degradação do fenol para as variáveis testadas neste delineamento) estiver entre 2 e 4,5, em relações menores (0,9) a eficiência decai até 60%, e em relações maiores (10,5) a eficiência atinge valores de apenas 40%. Esses valores de relação $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ estão de acordo com os valores que foram encontrados por PARK *et al.* (2006) como melhor relação $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ para se obter as melhores eficiências na degradação do fenol.

A adição do Mn^{2+} , ao processo Fenton, transformando-o no chamado Fenton modificado, sob pH inicial 5, não proporcionou boas eficiências, fato que pode ser verificado pelo efeito linear positivo significativo (Figura 5.3) que indica que, ao se aumentar a $[Mn^{2+}]$, diminui-se a eficiência de degradação. As menores eficiências de degradação observadas de modo global, utilizando-se o pH inicial 5 em relação ao pH inicial 3, deve-se, possivelmente, ao fato de que em ambiente menos ácido, a reação $Mn^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Mn^{3+} + OH^{\bullet} + OH^{-}$, citada por HUANG *et al.* (2009), possa ser prejudicada, justificando, assim, as menores eficiências globais observadas.

Pode-se observar, dentro dos intervalos de tempo testados neste experimento, que houve o efeito linear e quadrático do tempo de reação. Valores maiores de eficiência de degradação serão obtidos quando maior for o tempo de reação. Efeito semelhante também foi verificado pelos autores KAVITHA e PALANIVELU (2004), BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR (2012) e WANG *et al.* (2013), na degradação de Fenol por processo Fenton convencional.

5.3.2.1. Otimização do processo Fenton modificado sob pH 5

Para o processo Fenton modificado, sob pH 5, que obteve significância do modelo de regressão, bem como naqueles que não houve significância na falta de ajuste do modelo, pode-se efetuar a análise das condições de otimização das variáveis testadas, obtendo-se os valores ótimos para essas variáveis por meio da função de desejabilidade, tal como apresentado na Figura 5.5.

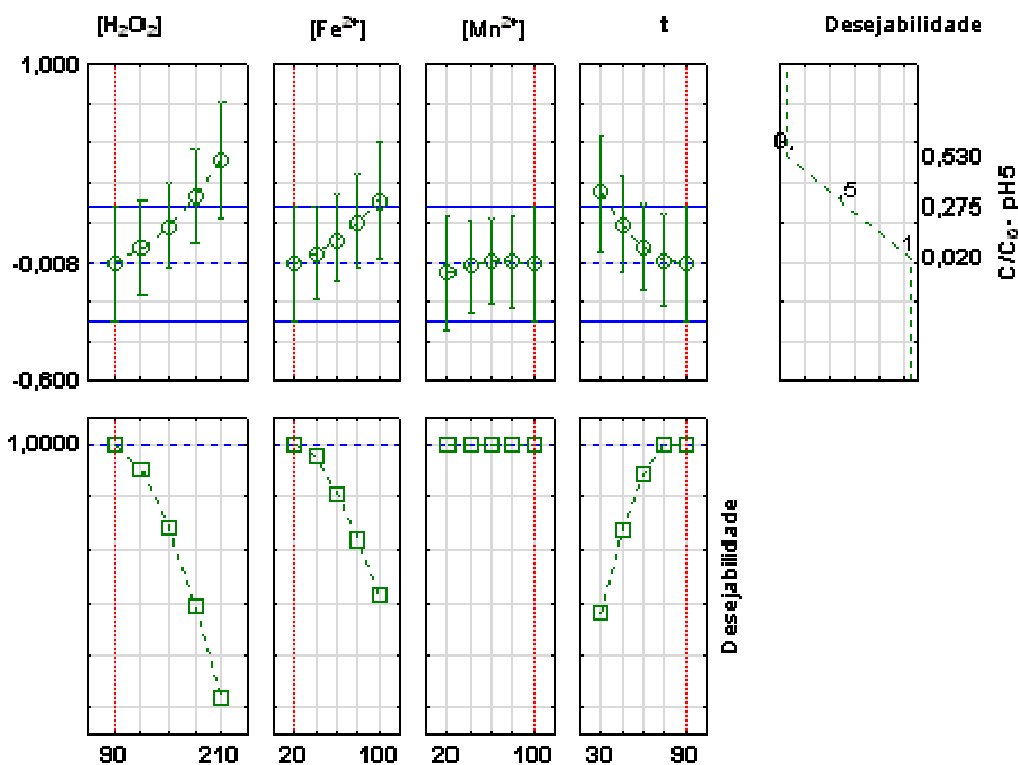


Figura 5.5. Perfil dos valores preditivos e função de desejabilidade.

Na Figura 5.5, os quatro primeiros perfis são relativos à variação da resposta preditiva de cada fator, analisando-se individualmente cada fator, mantendo-se fixo um nível dentro de um fator e variando os demais fatores e níveis. O quinto perfil superior mostra a faixa da resposta de desejabilidade ($0 < D < 1$), quanto maior o valor de D, mais conveniente é a resposta do sistema, ou seja, o valor máximo de D é a condição otimizada do sistema. Nos quatro perfis inferiores, visualiza-se a desejabilidade individual para cada fator e a desejabilidade global igual a 1. As linhas verticais pontilhadas presentes nos gráficos correspondem aos valores ótimos dos parâmetros estudados. Para este caso estudado, pode-se notar que podemos obter melhores eficiências de degradação com a $[H_2O_2]$ em 90 mg L^{-1} , a $[Fe^{2+}]$ em 20 mg L^{-1} , a $[Mn^{2+}]$ é indiferente e o t de 90 min.

Além dos valores sugeridos, testaram-se diversos valores na equação do modelo e observou-se que se conseguiria obter eficiências de degradação do fenol no processo Fenton modificado, sob pH 5, próximas a 100%, utilizando-se a

[H₂O₂] 90 mg L⁻¹, a [Fe²⁺] em 20 mg L⁻¹, a [Mn²⁺] em 0 mg L⁻¹ e o t de 30 min, o que resultaria no processo Fenton convencional.

5.3.3. Influência do pH inicial

Na Tabela 5.9 está apresentado um resumo das condições ótimas estimadas de degradação do fenol pelo processo Fenton modificado.

Tabela 5.9. Comparação das condições estimadas para a degradação de fenol usando processo Fenton modificado, sob pH 3 e 5

Variáveis	pH 3	pH 5
[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	210	90
[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	20	20
[Mn ²⁺] (mg L ⁻¹)	60	0
t (min)	90	30
[H ₂ O ₂]:[Fe ²⁺]	10,5	4,5
Eficiência de degradação (%)	≅98	≅100

BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR (2012), testando diversas versões do processo Fenton (convencional, eletro-Fenton, sono-eletro-Fenton e foto-eletro-Fenton), obtiveram sempre as melhores eficiências de degradação do fenol sob pH 3. Contudo, encontra-se na literatura alguns relatos de experimentos com respostas semelhantes ao que observamos neste trabalho (melhores condições em pH 5), a exemplo do reportado por BEN *et al.* (2009) que encontraram resposta semelhante ao testarem diversas relações [H₂O₂]:[Fe²⁺] para a degradação de sulfonamidas, dentre elas o sulfametoxazol, sob pHs 3, 5 e 8,8, concluindo ser 5 o valor ótimo para o pH inicial. MOHAMMADI *et al.* (2013) obtiveram, como condição ótima para a degradação de antibióticos, tanto em processo Fenton convencional como em processo Fenton modificado (H₂O₂/Fe⁰), o pH 7.

5.4. Conclusões

As variáveis que influenciaram diretamente na eficiência de degradação do fenol pelo processo Fenton modificado, sob pH inicial 3, foram por ordem de

influência: $[H_2O_2]$ efeito linear, $[Mn^{2+}]$ efeito quadrático, tempo de reação efeito linear e $[Fe^{2+}]$ efeito quadrático; sob pH 5 foram: $[H_2O_2]$ vs $[Fe^{2+}]$ efeito de interação, $[Mn^{2+}]$ efeito linear, tempo de reação efeito linear e quadrático;

No processo Fenton modificado, sob pH inicial 3, o Mn^{2+} - $MnSO_4 \cdot H_2O$, pode ser considerado bom catalisador para a degradação de fenol, já sob pH inicial 5 não se observou o mesmo comportamento;

O processo Fenton, utilizando-se Fe^{2+} - $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$, pode ser considerado boa alternativa para a degradação de fenol;

Operando o processo Fenton modificado, sob pH inicial 3, e utilizando-se a $[H_2O_2]$ entre 150 e 210 $mg L^{-1}$, a $[Fe^{2+}]$ entre 20 e 60 $mg L^{-1}$, a $[Mn^{2+}]$ entre 0 e 60 $mg L^{-1}$ e o t de 90 min pode-se obter eficiências de degradação de fenol entre 94 e 98%; sob pH inicial 5 e utilizando-se a $[H_2O_2]$ de 90 $mg L^{-1}$, a $[Fe^{2+}]$ de 20 $mg L^{-1}$, a $[Mn^{2+}]$ de 0 $mg L^{-1}$ e o t de 30 min pode-se obter eficiências de degradação de fenol próximas a 100%.

5.5. Referências

AHMADI, M.; VAHABZADEH, F.; BONAKDARPOUR, B.; MOFARRAH, E.; MEHRANIAN, M. Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation. *Journal of Hazardous Materials*, v.123, n.1-3, p.187-195. 2005.

AHMADIAN, M.; RESHADAT, S.; YOUSEFI, N.; MIRHOSSIENI, S.H.; ZARE, M.R.; GHASEMI, S.R.; RAJABI GILAN, N.; KHAMUTIAN, R.; FATEHIZADEH, A. Municipal Leachate Treatment by Fenton Process: Effect of Some Variable and Kinetics. *Journal of Environmental and Public Health*, v.2013, p.6. 2013.

APHA; AWWA; WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. New York: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation 2012.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*, v.183, n.0, p.1-9. 2012.

BATES, H.G.C.; EVANS, M.G.; URI, N. Oxidation by photochemical electron transfer excitation. *Nature*, v.166, n.4229, p.869. 1950.

BEN, W.; QIANG, Z.; PAN, X.; CHEN, M. Removal of veterinary antibiotics from sequencing batch reactor (SBR) pretreated swine wastewater by Fenton's reagent. *Water Research*, v.43, n.17, p.4392-4402. 2009.

BOX, G.E.P.; BEHNKEN, D.W. Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables. *Technometrics*, v.2, n.4, p.455-475. 1960.

CESCONETTO NETO, G. *Decomposição de fenol e efluente da indústria de papel e celulose por fotocatalise heterogênea*. 2002. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

DU, Y.; ZHOU, M.; LEI, L. Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process. *Journal of Hazardous Materials*, v.136, n.3, p.859-865. 2006.

ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, v.36, n.4, p.1034-1042. 2002.

ESTATCAMP - Treinamentos e consultoria em estatística e qualidade. *Superfície de Resposta*. Disponível em: <http://www.portaaction.com.br/content/5-método-da-superfície-de-resposta>. Acessado em: 17/01/2013.

FIA, F.R.L.; MATOS, A.T.D.; BORGES, A.C.; MOREIRA, D.A.; FIA, R.; EUSTÁQUIO JÚNIOR, V. Remoção de compostos fenólicos em reatores anaeróbios de leito fixo com diferentes materiais suporte. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.14, p.1079-1086. 2010.

GOLDSTEIN, S.; MEYERSTEIN, D.; CZAPSKI, G. The Fenton reagents. *Free Radical Biology and Medicine*, v.15, n.4, p.435-445. 1993.

HASAN, D.U.B.; ABDUL AZIZ, A.; DAUD, W. Application of response surface methodology in process parameters optimization for phenol mineralization using Fenton's peroxidation. *African Journal of Biotechnology*, v.10, n.50, p.10218-10231. 2011.

HUANG, Y.; LIU, X.; FANG, Y.; WANG, Q.; LAU, K. Degradation of 2, 4-D acid using Mn²⁺ as catalyst under UV irradiation. *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, v.14, n.3, 2009/06/01, p.262-266. 2009.

KANG, S.-F.; LIAO, C.-H.; CHEN, M.-C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, v.46, n.6, p.923-928. 2002.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, v.55, n.9, p.1235-1243. 2004.

KHALID, A.; KHAN, A.S.; NAZLI, Z.-I.-H.; MAHMOOD, T.; SIDDIQUE, M.T.; MAHMOOD, S.; ARSHAD, M. Post-treatment of aerobically pretreated poultry litter leachate using fenton and photo-fenton processes. *International Journal of Agriculture and Biology*, v.13, n.3, p.439-443. 2011.

LINDSAY SMITH, J.R.; NORMAN, R.O.C. Hydroxylation. Part I. The oxidation of benzene and toluene by fentoris reagent. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p.3002-3005. 1963.

LIU, W.; ANDREWS, S.A.; STEFAN, M.I.; BOLTON, J.R. Optimal methods for quenching H₂O₂ residuals prior to UFC testing. *Water Research*, v.37, n.15, p.3697-3703. 2003.

MOHAMMADI, A.S.; YAZDANBAKHS, A.R.; SARDAR, M. Chemical Oxygen Demand Removal from Synthetic Wastewater Containing Non-beta Lactam Antibiotics Using Advanced Oxidation Processes: A Comparative Study. *Archives of Hygiene Sciences*, v.2, n.1, p.23-30. 2013.

MORTAZAVI, S.; SABZALI, A.; REZAEI, A. Sequence-Fenton Reaction for Decreasing Phenol Formation during Benzene Chemical Conversion in Aqueous Solutions. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, v.2, n.2, p.62-71. 2005.

NIST/SEMATECH. *e-Handbook of Statistical Methods*. Disponível em: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>. Acessado em: 24/06/2013.

OLIVEIRA, L.C.A.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D.Q.L.; GUARIEIRO, A.L.N.; PEREIRA, M.C. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. *Química Nova*, v.30, p.925-929. 2007.

PARK, J.H.; CHO, I.H.; CHANG, S.W. Comparison of Fenton and Photo-Fenton Processes for Livestock Wastewater Treatment. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v.41, n.2, 2012/02/15, p.109-120. 2006.

PIMENTEL, M.; OTURAN, N.; DEZOTTI, M.; OTURAN, M.A. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.83, n.1-2, p.140-149. 2008.

RIVAS, F.J.; BELTRÁN, F.J.; FRADES, J.; BUXEDA, P. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Water Research*, v.35, n.2, p.387-396. 2001.

RODRIGUES, C.; CAETANO, N.; DURÃO, H. Experimental design to optimize degradation of organic compounds in wastewater from semiconductor industry using fenton reagent. In: IWA World Water Congress, 2008, Viena. *Proceedings Viena: IWA World Water Congress, 2008*. p.

STATSOFT. Statistica: StatSoft Inc.: Data analysis software system p. 2011.

STEIN, G.; WEISS, J. 723. Some free-radical reactions of phenol. The action of the hydrogen peroxide-ferrous salt reagent and of X-rays on aqueous solutions of phenol. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p.3265-3274. 1951.

WANG, W.-M.; SONG, J.; HAN, X. Schwertmannite as a New Fenton-like Catalyst in the Oxidation of Phenol by H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials*, v.no prelo, n.0. 2013.

WU, Y.; ZHOU, S.; QIN, F.; PENG, H.; LAI, Y.; LIN, Y. Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation. *Process Safety and Environmental Protection*, v.88, n.4, p.276-284. 2010.

ZENG, Z.; ZOU, H.; LI, X.; AROWO, M.; SUN, B.; CHEN, J.; CHU, G.; SHAO, L. Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed. *Chemical Engineering Journal*, v.229, n.0, p.404-411. 2013.

ZHOU, T.; LI, Y.; JI, J.; FOOK-SINWONGB; LUA, X. Oxidation of 4-chlorophenol in a heterogeneous zero valent iron/H₂O₂ Fenton-like system: Kinetic, pathway and effect factors. *Separation and Purification Technology*, v.62, n.3, p.551-558. 2008.

6. DEGRADAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS VIA PROCESSO FENTON E FENTON MODIFICADO

Resumo

Neste estudo, avaliou-se a degradação dos antibióticos sulfametoxazol (SMX) e trimetoprima (TMP) via processo Fenton e Fenton modificado, bem como as condições ótimas de degradação, utilizando-se Mn^{2+} como catalisador coadjuvante da reação Fenton. Avaliou-se, também, o efeito dos fatores independentes pH, $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$, $[Mn^{2+}]$ e tempo de reação (t) na eficiência de degradação do SMX e da TMP. O delineamento experimental adotado foi o Box-Behnken, tendo como variável resposta a concentração relativa (C/C_0) dos antibióticos após os tratamentos delineados. As inferências foram conduzidas utilizando-se análise de variância, gráfico de Pareto, método de superfície de resposta e função de desejabilidade. Devido à falta de ajuste do modelo de degradação do SMX, não foram feitas maiores inferências sobre o mesmo. As variáveis que foram significativas ($p \leq 0,05$) na degradação da TMP foram: tempo de reação efeito quadrático e linear, $[Fe^{2+}]$ efeito linear, $[Mn^{2+}]$ efeito linear, interação pH vs $[Mn^{2+}]$. Observou-se que, em meios de mais baixos valores de pH (3) a adição de Mn^{2+} auxiliou na degradação da TMP, já em pHs maiores (5), a adição pode vir a prejudicar a eficiência de degradação dos antibióticos. A condição ótima para a degradação da TMP é: pH 5, $[H_2O_2] = 180 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 45 \text{ mg L}^{-1}$ e o tempo de reação de 30 min.

Palavras-chave: SMX, TMP, processo oxidativo avançado, reação Fenton

ANTIBIOTIC DEGRADATION VIA FENTON AND MODIFIED FENTON

Abstract

This study examined the degradation of sulfamethoxazole (SMX) and trimethoprim (TMP) antibiotics via Fenton and modified Fenton process, as well as the optimal conditions of degradation, using Mn^{2+} as a supporting catalyst in the Fenton reaction. It was evaluated the effect of independent factors: pH, $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$, $[Mn^{2+}]$ and reaction time (t) in the degradation efficiency of TMP and SMX. The Box-Behnken experimental design was used, having as dependent variable the relative concentration (C/C_0) of antibiotics after the treatments suggested. The inference was conducted using variance analysis, Pareto chart, response surface methodology and desirability function. Due to lack of fit of the SMX degradation model was not made inferences about it. The significant variables ($p \leq 0.05$) in the TMP degradation were: reaction time quadratic and linear effects, $[Fe^{2+}]$ linear effect, $[Mn^{2+}]$ linear effect and interaction pH vs $[Mn^{2+}]$. It was observed that in more acidic conditions (pH 3) the addition of Mn^{2+} improved the TMP degradation, on the other hand, in less acidic conditions (pH 5) the addition may prejudice the efficiency degradation. The optimum condition for the TMP degradation is: pH 5, $[H_2O_2] = 180 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 45 \text{ mg L}^{-1}$ and the reaction time of 30 min.

Keywords: SMX, TMP, oxidative advanced process, Fenton reaction

6.1. Introdução

Os avanços da tecnologia e do conhecimento científico visam proporcionar melhoria na qualidade de vida da população. Na área da saúde têm se destacado pelo crescente consumo os fármacos, em especial os antibióticos. Apesar de o uso de antibióticos ser muito antigo (os chineses já usavam os benefícios da casca de soja mofada em furúnculos, abscessos e infecções similares, há mais de 2500 anos), atualmente sua utilização está sendo excessiva (SANTOS *et al.*, 2001).

Questão relevante a ser levantada em relação ao uso excessivo de antibióticos é a contaminação do meio ambiente, pois, após seu uso pelo ser humano, ocorre a eliminação natural de parte da quantidade que foi administrada, liberando, assim, nos esgotos, elevadas cargas contaminantes de antibióticos, com consequente contaminação dos corpos de água, da fauna e flora (SILVA, 2012).

Produtos farmacêuticos têm sido descartados no meio ambiente, tanto em sua forma original como metabolizada. Diversos trabalhos relatam a presença desses micropoluentes em esgoto sanitário, hospitalar e industrial; lixiviado de aterros sanitários, águas superficiais, ambientes marinhos e sedimentos (PAL *et al.*, 2010). Em algumas pesquisas realizadas em diversos países do mundo, incluindo o Brasil, foi relatada a detecção, em ambiente aquático, de mais de 80 poluentes emergentes, dentre eles, medicamentos, produtos de uso veterinário, produtos de higiene, agroquímicos e disruptores endócrinos, de origem sintética ou natural e até mesmo alguns micro-organismos incomuns à determinada região de estudo (HEBERER, 2002; KUSTER *et al.*, 2008; SILVA; COLLINS, 2011).

Micropoluentes emergentes presentes nos esgotos sanitários exercem efeitos tóxicos, tais como a desregulação endócrina, tendo o potencial de afetar a saúde humana, mesmo em concentrações da ordem de microgramas ou nanogramas por litro. Com base nas evidências observadas em estudos envolvendo diversas espécies de seres vivos, acredita-se que estes micropoluentes possam causar alterações na saúde humana, envolvendo o sistema reprodutivo como infertilidade, câncer de mama e de testículo (SOUZA, 2011).

Com base no exposto, estudos de degradação dessas substâncias começaram a serem desenvolvidos, principalmente utilizando-se os processos

oxidativos avançados. Na Tabela 6.1 estão sumarizadas as conclusões de alguns estudos que utilizaram os processos Fenton e Fenton modificado na degradação de sulfametoxazol, trimetoprima e outros fármacos.

Tabela 6.1. Resumo de trabalhos da literatura que utilizaram processo Fenton e Fenton modificado para a degradação de fármacos

Ref.	Variáveis estudadas	Valores ótimos e Remoções*	Conclusões
1	pH, t, [H ₂ O ₂] e [Fe ²⁺]	[H ₂ O ₂] = 50 mg L ⁻¹ [Fe ²⁺] = 54,73 mg L ⁻¹ ≅100% SMX, t = 15 min, pH 4,5	A degradação do SMX** pode ser feita via processo Fenton, porém a mineralização não foi completa, restando ≅ 30% de DQO.
2	pH, t, [H ₂ O ₂] e [Fe ²⁺]	[H ₂ O ₂] = 150 mg L ⁻¹ [Fe ²⁺] = 15 mg L ⁻¹ ≅100% t = 5 min pH 3	No processo Fenton, foram obtidas degradações de SMX e TMP** próximas de 100%.
3	t, [H ₂ O ₂] e [Fe ²⁺]	[H ₂ O ₂] = 17 mg L ⁻¹ [Fe ²⁺] = 3,4 mg L ⁻¹ ≅0% SMX t = 30 min pH 3 ≅15% TMP t = 30 min pH 3	No processo Fenton não foram obtidas boas eficiências na degradação para a TMP e não degradou o SMX.
4	t, [H ₂ O ₂] e [Fe ²⁺]	[H ₂ O ₂] = 4500 mg L ⁻¹ [Fe ²⁺] = 450 mg L ⁻¹ ≅72% AMOX t = 80 min pH 3,5	Concluiu-se que a melhor relação mássica [H ₂ O ₂]:[Fe ²⁺] para a degradação de AMOX** é de 10:1.
5	pH, t, [H ₂ O ₂] e [Fe ²⁺]	[H ₂ O ₂] = 46,60 mg L ⁻¹ [Fe ²⁺] = 50,82 mg L ⁻¹ 92~97%, t ≅ 8 min, pH 5	Os autores testaram combinações de reagentes em pH 3, 5 e 8, concluindo que o pH ótimo para degradação de SMX foi 5.

¹DEHGHANI *et al.* (2013), ²MARINHO (2012), ³TAMBOSI (2008), ⁴VASCONCELOS (2011), ⁵BEN *et al.* (2009), *Valores calculados com base nas informações fornecidas nas referências. ** AMOX - Amoxicilina, SMX – Sulfametoxazol e TMP - trimetoprima.

Objetivou-se, com esse estudo, analisar a eficiência de degradação dos micropoluentes sulfametoxazol (SMX) e trimetoprima (TMP) utilizando-se o processo Fenton modificado.

6.2. Material e Métodos

6.2.1. Reagentes e soluções

Em virtude do número de experimentos realizados, do tempo necessário em adquirir os padrões juntamente com seus elevados preços, optou-se por trabalhar diretamente com medicamentos comerciais. O medicamento utilizado neste trabalho foi o Bactrim (procedência ROCHE®), na forma de comprimidos, cuja composição de cada comprimido é de 800 mg de SMX e 160 mg de TMP. Os comprimidos foram macerados, triturados e dissolvidos diretamente em solução.

As soluções foram preparadas para terem a concentração de 20 mg L⁻¹ para o SMX e 4 mg L⁻¹ para a TMP. Para isso, eram primeiramente dissolvidos em pequenos volumes de metanol (2~3 mL) e, em seguida, diluídos em água deionizada até se completar 500 mL.

6.2.2. Curva de calibração e determinação da concentração de SMX e TMP

Foram preparadas 7 soluções padrão com concentração dos antibióticos SMX e TMP iguais a 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,6 e 3,2 mg L⁻¹ cada. Após preparadas, 40 µL de cada solução padrão foram injetadas no cromatógrafo e analisadas. As análises foram feitas em um aparelho de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) da marca Shimadzu (bomba LC-20 AT). A vazão usada foi de 1,0 mL min⁻¹ e os comprimentos de onda de 254 nm e 265 nm. Foi usada uma coluna C-18 (Luna[®], 10 mm, 120 Å). Foram injetados 40 µL de cada alíquota previamente diluída. Como fase móvel, foi usado tampão fosfato KH₂PO₄ na concentração de 0,01 mol L⁻¹ (pH = 5) e metanol, nas proporções 75:25 (v:v), respectivamente. As curvas de calibração foram construídas considerando-se a área dos picos em função das concentrações nominais de cada solução padrão.

6.2.3. Procedimento experimental

Conduziu-se o experimento nos Laboratórios de Qualidade Ambiental e de Análises Químicas do Departamento de Química da Universidade Federal de Goiás, situados na cidade de Catalão, Goiás (latitude 18° 09' 16" S, longitude 47° 55' 44" W, altitude 907 m e clima Aw, segundo a classificação Köppen).

A variável dependente foi a eficiência de remoção do poluente, sendo as variáveis independentes avaliadas o pH inicial da reação, o efeito da dosagem do H₂O₂, dos catalisadores Fe²⁺ (usando-se o sulfato de ferroso heptahidratado, Fe₂SO₄.7H₂O) e Mn²⁺ (usando-se o sulfato de manganês monohidratado, MnSO₄.H₂O) e do tempo de reação.

A resposta direta foi a determinação da concentração do poluente após realizado o tratamento experimental, que foi convertida para concentração relativa

e eficiência de remoção, possibilitando, assim, que se possam fazer as inferências do efeito de todas as variáveis independentes.

Para analisar o efeito das variáveis independentes testadas, utilizou-se o delineamento Box-Behnken, que é um delineamento rotacional (ou próximo de rotacional) no qual se trabalha com três níveis para cada fator empregado e não tem pontos de vértices. Esse delineamento é muito utilizado quando há restrições físicas e econômicas para a condução do experimento e é baseado em experimentos com blocos incompletos balanceados (ESTATCAMP, 2011; NIST/SEMATECH, 2012).

O delineamento consta de 4 pontos fatoriais por bloco, 10 blocos com variação de dois fatores em cada, e 6 pontos centrais (BOX; BEHNKEN, 1960). Os níveis baixos e altos dos fatores independentes, selecionados após revisão da literatura, são os seguintes: 3 e 5, para pH (X_1), 90 e 210 mg L⁻¹ para [H₂O₂] (X_2), 0 e 90 mg L⁻¹ para [Fe²⁺] (X_3), 0 e 90 mg L⁻¹ para [Mn²⁺] (X_4) e 30 e 90 minutos para t (tempo de reação, X_5), conforme explicitado na Tabela 6.2. Na Tabela 6.3 estão apresentados os valores reais dos fatores de cada ensaio a ser realizado.

Tabela 6.2. Arranjo experimental delineado para os micropoluentes SMX e TMP

Variáveis	Símbolo	Código		
		-1	0	1
pH inicial	X_1	3	4	5
[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	X_2	90	150	210
[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	X_3	0	45	90
[Mn ²⁺] (mg L ⁻¹)	X_4	0	45	90
t - tempo de reação (minutos)	X_5	30	60	90

Tabela 6.3. Matriz de valores de pH, das concentrações testadas de H₂O₂ (mg L⁻¹), Fe²⁺ (mg L⁻¹), Mn²⁺ (mg L⁻¹) e do tempo de reação t (min) no Delineamento Box-Behnken

Corrida	pH	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	Mn ²⁺	t
1	3	90	45	45	60
2	5	90	45	45	60
3	3	210	45	45	60
4	5	210	45	45	60
5	4	150	0	0	60
6	4	150	90	0	60
7	4	150	0	90	60
8	4	150	90	90	60
9	4	90	45	45	30
10	4	210	45	45	30
11	4	90	45	45	90
12	4	210	45	45	90
13	3	150	0	45	60
14	5	150	0	45	60
15	3	150	90	45	60
16	5	150	90	45	60
17	4	150	45	0	30
18	4	150	45	90	30
19	4	150	45	0	90
20	4	150	45	90	90
21	4	90	0	45	60
22	4	210	0	45	60
23	4	90	90	45	60
24	4	210	90	45	60
25	3	150	45	0	60
26	5	150	45	0	60
27	3	150	45	90	60
28	5	150	45	90	60
29	4	150	0	45	30
30	4	150	90	45	30
31	4	150	0	45	90
32	4	150	90	45	90
33	3	150	45	45	30
34	5	150	45	45	30
35	3	150	45	45	90
36	5	150	45	45	90
37	4	90	45	0	60
38	4	210	45	0	60
39	4	90	45	90	60
40	4	210	45	90	60
41	4	150	45	45	60
42	4	150	45	45	60
43	4	150	45	45	60
44	4	150	45	45	60
45	4	150	45	45	60
46	4	150	45	45	60

Todas as etapas experimentais foram realizadas em condição ambiente ($\bar{T} = 20,8 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2,2$). Monitorou-se, depois de realizadas as diluições das soluções preparadas nas concentrações iniciais, o pH das corridas e, após realizadas as dosagens devidas, as corridas foram submetidas aos tempos de reação citados sob agitação de 100 rpm, em Jartest (KANG *et al.*, 2002; MORTAZAVI *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2007; KHALID *et al.*, 2011). Após o tempo de agitação, adicionou-se sulfito de sódio em uma relação estequiométrica de 1,1:1 ($3,71 \times 1,1 = 4,08$ g de Na_2SO_3 por g de H_2O_2), deixou-se mais 5 minutos para cessar por completo a reação de Fenton (LIU *et al.*, 2003). Após isso, filtraram-se as amostras em membrana de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, sendo retiradas alíquotas que foram diluídas em água, numa proporção de 1:5, que foram injetadas em cromatógrafo de cromatografia líquida com detector de ultravioleta, para serem efetuadas as quantificações da concentração nas corridas.

Superfícies de resposta e modelos de degradação foram gerados com o uso do módulo DOE do aplicativo Statistica 10.0 (STATSOFT, 2011). O nível de significância estabelecido foi 5%.

6.3. Resultados e Discussão

Na Tabela 6.4 estão apresentadas as eficiências de degradação e a concentração relativa (C/C_0) junto aos respectivos tratamentos sugeridos no delineamento experimental, utilizando-se como fonte de ferro o $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) e a fonte de manganês o $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Mn^{2+}).

Tabela 6.4. Fatores e níveis do delineamento Box-Behnken com suas respectivas eficiências de degradação e concentrações relativas utilizando-se como fonte de ferro o $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) e de manganês o $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Mn^{2+}) na degradação de trimetoprima (TMP) e sulfametoxazol (SMX)

Corrida	pH	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	$[\text{Fe}]$ (mg L^{-1})	$[\text{Mn}]$	t (min)	TMP		SMX	
						Eficiência (%)	C/C ₀	Eficiência (%)	C/C ₀
1	3	90	45	45	60	74,02	0,26	47,28	0,53
2	5	90	45	45	60	36,38	0,64	33,36	0,67
3	3	210	45	45	60	66,76	0,33	38,28	0,62
4	5	210	45	45	60	52,79	0,47	23,64	0,76
5	4	150	0	0	60	39,38	0,61	31,70	0,68
6	4	150	90	0	60	55,49	0,45	34,82	0,65
7	4	150	0	90	60	30,17	0,70	19,55	0,80
8	4	150	90	90	60	62,40	0,38	37,78	0,62
9	4	90	45	45	30	85,57	0,14	89,57	0,10
10	4	210	45	45	30	84,00	0,16	89,85	0,10
11	4	90	45	45	90	62,13	0,38	29,20	0,71
12	4	210	45	45	90	59,04	0,41	24,65	0,75
13	3	150	0	45	60	23,16	0,77	17,50	0,83
14	5	150	0	45	60	23,30	0,77	41,37	0,59
15	3	150	90	45	60	56,28	0,44	40,91	0,59
16	5	150	90	45	60	42,62	0,57	17,40	0,83
17	4	150	45	0	30	94,38	0,06	74,37	0,26
18	4	150	45	90	30	89,49	0,11	88,39	0,12
19	4	150	45	0	90	81,80	0,18	31,12	0,69
20	4	150	45	90	90	22,49	0,78	38,08	0,62
21	4	90	0	45	60	39,79	0,60	10,24	0,90
22	4	210	0	45	60	25,51	0,74	13,24	0,87
23	4	90	90	45	60	44,20	0,56	25,95	0,74
24	4	210	90	45	60	37,06	0,63	20,31	0,80
25	3	150	45	0	60	44,86	0,55	15,27	0,85
26	5	150	45	0	60	97,97	0,02	98,46	0,02
27	3	150	45	90	60	45,94	0,54	42,80	0,57
28	5	150	45	90	60	34,92	0,65	21,28	0,79
29	4	150	0	45	30	91,35	0,09	87,93	0,12
30	4	150	90	45	30	92,20	0,08	90,16	0,10
31	4	150	0	45	90	31,04	0,69	23,65	0,76
32	4	150	90	45	90	70,37	0,30	41,94	0,58
33	3	150	45	45	30	92,39	0,08	90,69	0,09
34	5	150	45	45	30	94,94	0,05	89,22	0,11
35	3	150	45	45	90	62,81	0,37	41,90	0,58
36	5	150	45	45	90	46,52	0,53	15,23	0,85
37	4	90	45	0	60	47,75	0,52	10,12	0,90
38	4	210	45	0	60	55,89	0,44	33,80	0,66
39	4	90	45	90	60	45,95	0,54	41,05	0,59
40	4	210	45	90	60	42,56	0,57	25,72	0,74
41	4	150	45	45	60	48,25	0,52	22,45	0,78
42	4	150	45	45	60	48,58	0,51	16,46	0,84
43	4	150	45	45	60	16,49	0,84	24,00	0,76
44	4	150	45	45	60	52,36	0,48	25,76	0,74
45	4	150	45	45	60	51,45	0,49	25,04	0,75
46	4	150	45	45	60	64,64	0,35	30,30	0,70

Ajustaram-se modelos de regressão polinomial de segunda ordem para a degradação da TMP e do SMX com os dados experimentais obtidos. Modelos esses (Equação 6.1) que contêm 5 termos lineares, 5 termos quadráticos e 10 termos de interações.

$$Y = b_1 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ij} X_i^2 + \sum_i \sum_j b_{ij} X_i X_j + e \quad \text{Equação 6.1}$$

Em que:

- Y = Concentração Relativa - C/C₀;
- b₁ = Intercepto;
- X = Fatores;
- b_z = Coeficientes de regressão (z = i, j ou ij);
- e = Erro.

Na Tabela 6.5 está apresentada a análise de variância, onde o modelo completo de regressão de concentração relativa da TMP foi significativo e a falta de ajuste não foi significativa, sendo o modelo testado considerado preditivo. O coeficiente de determinação do modelo (R²) mostrou que 84,67% da variação na resposta foram explicados pela função estimada.

Tabela 6.5. Análise de variância (ANOVA) do modelo completo de regressão para a eficiência de degradação da trimetoprima (TMP) tratada pelo processo Fenton modificado

Fonte de Variação	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado
Regressão	20	1,8427	0,0921	5,2015*
Resíduo	25	0,4428	0,0177	
Falta de Ajuste	20	0,3134	0,0157	0,6050 ^{n.s.}
Erro Puro	5	0,1294	0,0259	
Total	45	2,2855		

*Valores significativos a 5% de probabilidade. ^{n.s.} Não Significativo

Na Tabela 6.6 pode ser visualizado um resumo dos coeficientes de regressão da equação polinomial de segunda ordem ajustados para equações de degradação da TMP, juntamente com os resultados de significância dos termos lineares, quadráticos e das interações dos termos do modelo.

Tabela 6.6. Coeficientes de regressão do modelo quadrático para eficiência de degradação da trimetoprima (TMP) tratada pelo processo Fenton modificado

Parâmetro	Coefficiente	Erro Padrão	t(25)	p
Intercepto	-0,863158	1,388763	-0,621530	0,539878
pH	0,165065	0,430419	0,383499	0,704591
pH x pH	-0,035379	0,045053	-0,785288	0,439664
[H ₂ O ₂]	0,004195	0,006439	0,651378	0,520746
[H ₂ O ₂] x [H ₂ O ₂]	-0,000001	0,000013	-0,114792	0,909527
[Fe]	-0,002374	0,008009	-0,296375	0,769392
[Fe] x [Fe]	0,000037	0,000022	1,644062	0,112682
[Mn]*	-0,017594	0,008009	-2,196622	0,037537
[Mn] x [Mn]	-0,000016	0,000022	-0,707281	0,485933
t*	0,032222	0,012516	2,574541	0,016346
t x t*	-0,000285	0,000050	-5,684026	0,000006
pH x [H ₂ O ₂]	-0,000987	0,001109	-0,889659	0,382130
pH x [Fe]	0,000766	0,001479	0,518038	0,608986
pH x [Mn]*	0,003563	0,001479	2,409195	0,023680
pH x t	0,001570	0,002218	0,707613	0,485731
[H ₂ O ₂] x [Fe]	-0,000007	0,000025	-0,268066	0,790848
[H ₂ O ₂] x [Mn]	0,000011	0,000025	0,433206	0,668580
[H ₂ O ₂] x t	0,000002	0,000037	0,057242	0,954807
[Fe] x [Mn]	-0,000020	0,000033	-0,605656	0,550203
[Fe] x t	-0,000071	0,000049	-1,445539	0,160727
[Mn] x t	0,000101	0,000049	2,044575	0,051562

*Variáveis significativas em nível de 5% de significância; R² = 0,8062; R²ajustado = 0,6512

Na Tabela 6.7 está apresentada a análise de variância, verificando-se que o modelo completo de regressão de concentração relativa do SMX foi significativo, porém a falta de ajuste foi significativa. Apesar de o coeficiente de determinação do modelo (R²) mostrar que 89,17% da variação na resposta foram explicados pela função estimada, devido à falta de ajuste ter dado significativa é inadequado fazer inferências sobre o comportamento experimental da degradação do SMX.

Tabela 6.7. Análise de variância (ANOVA) do modelo completo de regressão para a eficiência de degradação do sulfametoxazol (SMX) tratado pelo processo Fenton modificado

Fonte de Variação	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado
Regressão	20	2,7544	0,1377	10,2962*
Resíduo	25	0,3344	0,0134	
Falta de Ajuste	20	0,3235	0,0162	7,4315*
Erro Puro	5	0,0109	0,0022	
Total	45	3,0888		

*Valores significativos a 5% de probabilidade.

6.3.1. Degradação da Trimetoprima por Fenton modificado

Para facilitar a visualização das variáveis que tiveram efeito significativo na degradação da TMP, pode-se visualizar na Figura 6.1 o gráfico de Pareto, no qual estão apresentados os efeitos investigados. Aqueles que ultrapassaram a linha tracejada são significativos, enquanto que os fatores que não ultrapassaram a linha não são significativos, portanto não influenciaram a degradação da TMP pelo processo Fenton modificado.

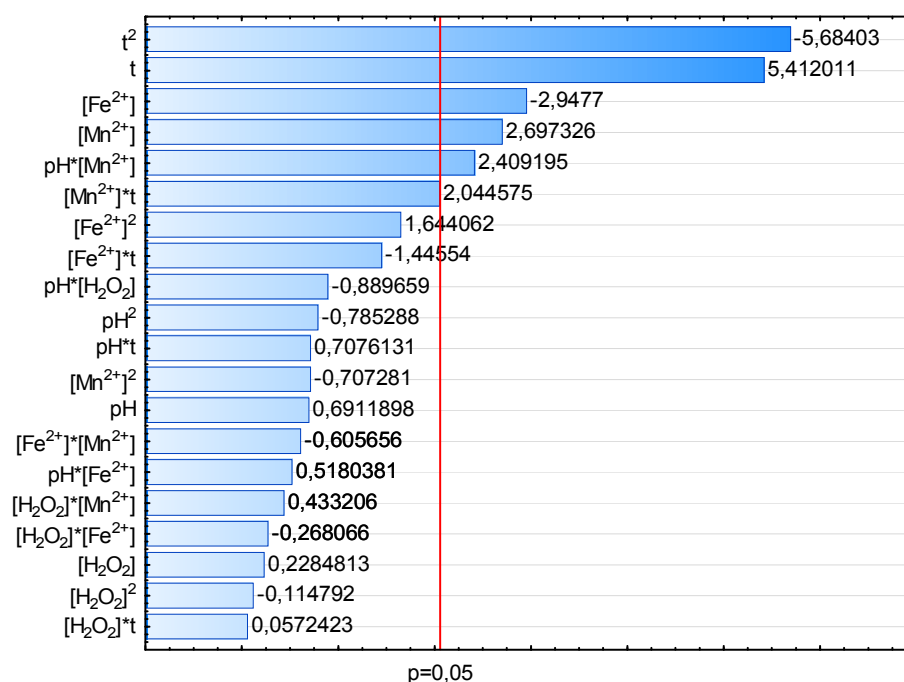


Figura 6.1. Gráfico de Pareto do delineamento experimental utilizado (Box-Behnken) obtido para a degradação da trimetoprima (TMP) via processo Fenton modificado, utilizando-se como catalisadores Fe^{2+} e Mn^{2+} .

Nas Figuras 6.2 e 6.3 estão apresentados os gráficos de contorno para a concentração relativa (C/C_0) da TMP sob efeito das interações das variáveis independentes, que tiveram efeito significativo.

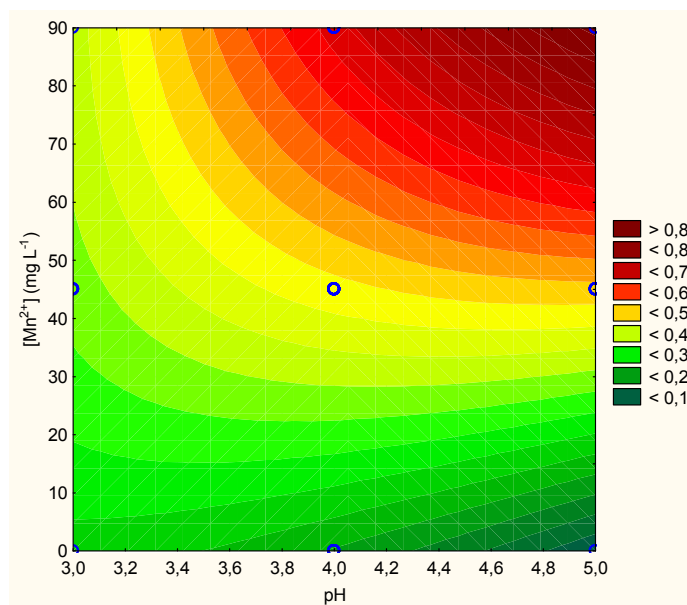


Figura 6.2. Gráfico de contorno para concentração relativa (C/C_0) de trimetoprima (TMP) em função da interação das variáveis $[Mn^{2+}]$ e pH ($[H_2O_2] = 150 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 45 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 90 \text{ min}$).

Conforme se pode visualizar no Gráfico de Pareto (Figura 6.1), relativo ao delineamento experimental (Box-Behnken) utilizado neste experimento para analisar a degradação da TMP, observou-se que as variáveis que tiveram maior influência (efeito significativo) foram o tempo de reação, o ferro, o manganês, e a interação manganês vs pH.

O tempo de reação apresentou efeito linear, quanto maior o tempo de reação menor será a eficiência. Porém também há o efeito quadrático negativo, que indica que ao aumentar o tempo da reação até certo ponto (de 30 até 60 min) diminui-se a eficiência, e a partir deste ponto (60 até 90 min) aumenta-se a eficiência. Acredita-se que esse fato ocorreu porque logo no início da reação, o processo degrada o micropoluente original, mas com o passar do tempo pode estar ocorrendo a formação de compostos intermediários, que interferem na leitura da concentração do micropoluente. Contudo, em maiores tempo de reação, o processo Fenton continua degradando esses produtos intermediários, com aumento na eficiência do sistema. HASAN *et al.* (2011), verificaram que a máxima eficiência de 88,4% na degradação de fenol via processo Fenton ocorreu em 20 min, sendo a eficiência decrescente com o aumento do tempo de reação foi de 66% em 100 min e 41,8% em 180 min. Fato semelhante foi relatado também

por MARINHO (2012), quando utilizou o processo Fenton para a degradação de estrogênio. O autor obteve eficiência de degradação de $\cong 40\%$ em 10 min, porém, em 15 min de reação, a eficiência reduziu para $\cong 20\%$, voltando a aumentar após 30 min de reação, chegando a $\cong 60\%$ de eficiência em 60 min.

A $[\text{Fe}^{2+}]$ teve efeito significativo sobre a degradação da TMP, conforme se observa na Figura 6.1, elevando-se a $[\text{Fe}^{2+}]$ aumenta-se a eficiência de degradação do processo Fenton, porém, a $[\text{Fe}^{2+}]$ tendeu a um efeito quadrático positivo, pode-se esperar que, ao continuar aumentando a $[\text{Fe}^{2+}]$ a partir de uma determinada concentração, haverá diminuição na eficiência do processo. O excesso de íons Fe^{2+} pode ser prejudicial à eficiência do processo, pois, o mesmo pode gerar competição entre ele, pelos radicais hidroxila e o composto orgânico degradado, diminuindo, assim, a eficiência de degradação, conforme também relatado por WU *et al.* (2010). HUANG *et al.* (2009) observaram efeito (quadrático) semelhante quando avaliados outros metais de transição como o Mn^{2+} .

Testaram-se, neste experimento, os pHs 3, 4 e 5, obtendo-se boas eficiências em todos eles, porém não se pode fazer maiores inferências sobre esses resultados, considerando-se somente o efeito do pH, uma vez que esta variável sozinha não apresentou efeito significativo (Figura 6.1). Houve interação significativa entre as variáveis independentes pH e $[\text{Mn}^{2+}]$ (Figura 6.1 e Figura 6.2), interação esta de relação inversa, sendo que as maiores eficiências previstas para essa interação se dão na ausência de Mn^{2+} e sob pH 5. Uma observação interessante é que se o substrato for mais ácido (pH 3), para se aumentar a eficiência da degradação da TMP, estima-se que a adição de Mn^{2+} seria benéfica, ou seja, quanto menor for o pH maior deve ser a concentração de Mn^{2+} para se obter maiores eficiências de degradação. Esta observação vai de encontro com os relatos de NIDHEESH e GANDHIMATHI (*no prelo*), que testaram, na degradação de Rodamina B, diversos metais de transição (Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+}) no processo eletro-Fenton e observaram que tanto o Cu^{2+} como o Mn^{2+} , proporcionaram melhores eficiências na degradação quanto mais ácido era o pH inicial da reação, no caso a maior eficiência (73,59%) foi obtida com pH 2,5.

BALCI *et al.* (2009), em seus experimentos de degradação de glifosato via processo eletro-Fenton modificado, testando como catalisadores Ag^+ , Cu^{2+} e

Mn^{2+} , observaram que o Mn^{2+} foi nitidamente melhor catalisador que os demais. Neste trabalho, na degradação da TMP, conforme pode ser observado nas Figuras 6.2, a utilização de um metal de transição, como o Mn^{2+} , na forma $MnSO_4 \cdot H_2O$, como catalisador para o processo Fenton modificado, não foi boa alternativa, isto pode ser verificado pelo efeito linear significativo que o mesmo teve sobre a degradação da TMP. Para corroborar essa afirmação, na Figura 6.3, está apresentada a média global da concentração relativa em todas as corridas testadas, para os três níveis do fator $[Mn^{2+}]$. Tem sido observado, em trabalhos análogos (Fenton modificado e foto-Fenton modificado), melhores eficiências com a utilização do Mn^{2+} . HUANG *et al.* (2009), por exemplo, compararam a degradação de 2,4-D no processo foto-Fenton e foto-Fenton modificado e relataram que até o tempo de 90 min de reação o processo foto-Fenton convencional proporcionou maiores eficiências (60%), porém, após os 90 min, este manteve-se nesta faixa de eficiência e o foto-Fenton modificado em, aproximadamente, 180 min atingiu eficiências de $\cong 100\%$.

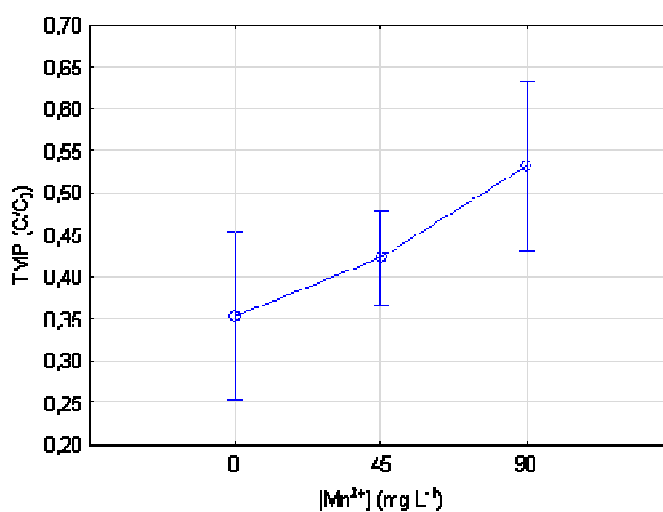


Figura 6.3. Gráfico da média global da concentração relativa de trimetoprima (TMP) em todas as corridas testadas, para os três níveis testados da $[Mn^{2+}]$.

6.3.2. Degradação do Sulfametoxazol por Fenton modificado

Excluíram-se as variáveis não significativas do modelo de regressão, testando-se diversas combinações, porém não se conseguiu obter um modelo em que a falta de ajuste não fosse significativa, dessa forma, não é coerente realizar inferências sobre a predição do modelo. O que se pode observar, de modo global, nos resultados obtidos é que o Mn^{2+} não contribuiu para que o processo Fenton modificado obtivesse melhores eficiências (Figura 6.4) e que o pH não influenciou na eficiência (Figura 6.5).

A degradação média global do SMX foi de 39,82%, com desvio padrão de 26,18, sendo que a mínima e a máxima degradação obtidas foram, respectivamente, 10,12 e 98,46%.

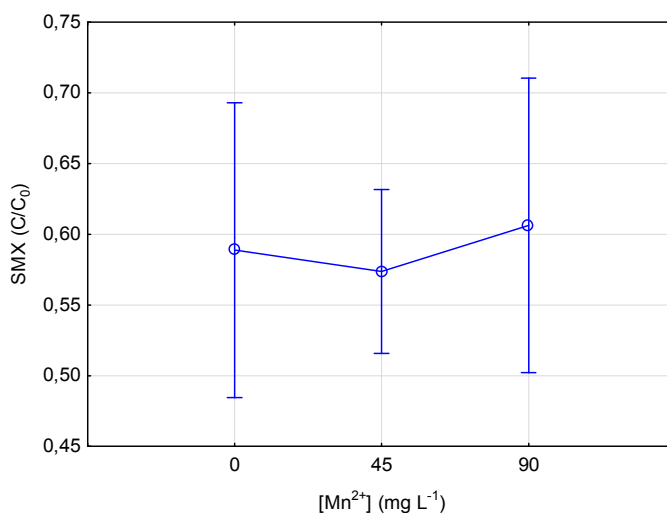


Figura 6.4. Gráfico da média global da concentração relativa de sulfametoxazol (SMX) em todas as corridas testadas, para os três níveis testados de Mn^{2+} .

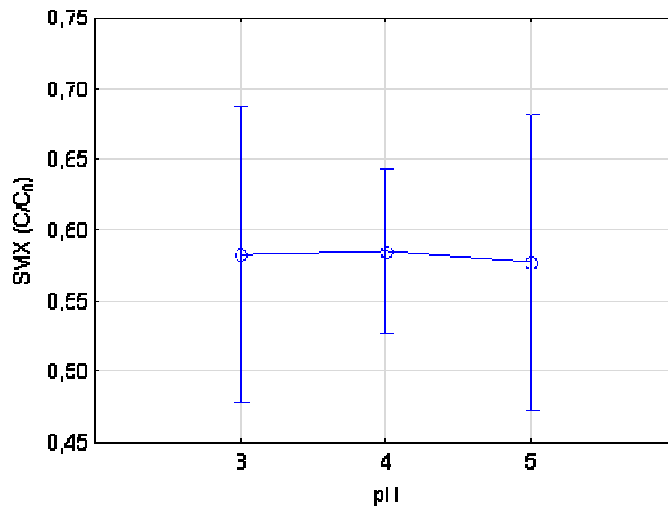


Figura 6.5. Gráfico da média global da concentração relativa de sulfametoxazol (SMX) em todas as corridas testadas, para os três níveis testados de pH.

6.3.3. Otimização do processo Fenton modificado

Com base nos resultados obtidos neste experimento, pode-se verificar que a adição do Mn^{2+} ao processo Fenton, transformando-o no denominado Fenton modificado, não proporcionou elevação na eficiência de degradação dos antibióticos analisados, fato que pode ser verificado pelo efeito linear, quanto maior a $[Mn^{2+}]$ menor a eficiência de degradação do processo.

Para a degradação da TMP por processo Fenton modificado, utilizando Fe^{2+} e Mn^{2+} cujos resultados proporcionaram ajuste de modelo de regressão significativo, bem como não houve significância na falta de ajuste do modelo, pode-se efetuar a análise das condições de otimização das variáveis testadas, obtendo-se os valores ótimos para essas variáveis, por meio da utilização da função de desejabilidade, cujos resultados estão apresentados na Figura 6.6.

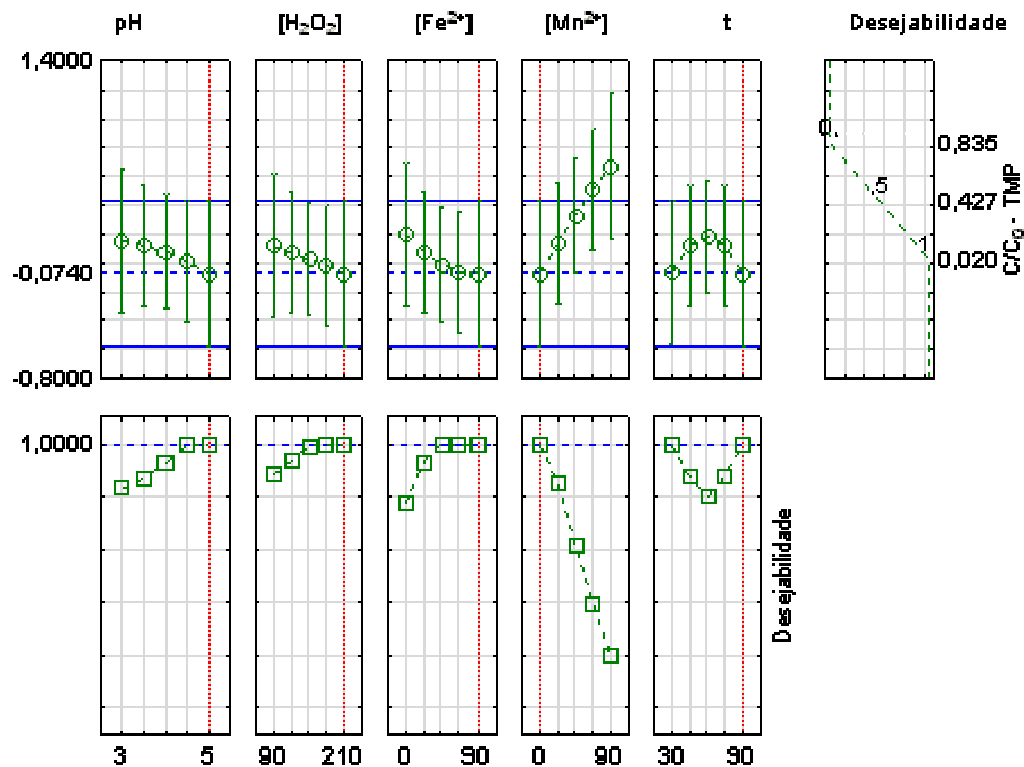


Figura 6.6. Perfil dos valores preditivos e função de desejabilidade para a degradação do micropoluente emergente trimetoprima (TMP).

Na Figura 6.6, os cinco primeiros perfis são relativos à variação da resposta preditiva de cada fator, analisando-se individualmente cada fator, mantendo-se fixo um nível dentro de um fator e variando os demais fatores e níveis. No sexto perfil superior é mostrada a faixa da resposta de desejabilidade ($0 < D < 1$), quanto maior o valor de D mais conveniente é a resposta do sistema, o valor máximo de D é a condição otimizada do sistema. As linhas verticais pontilhadas presentes nos gráficos correspondem aos valores ótimos dos parâmetros estudados. Para o caso estudado, pode-se notar que para a $[Fe^{2+}]$ e o tempo, não há somente um valor para a condição de máximo da desejabilidade, sendo assim podem ser obtidos melhores eficiências de degradação da TMP sob pH 5, $[H_2O_2]$ em 180 mg L^{-1} , $[Fe^{2+}]$ em 45 e 90 mg L^{-1} , $[Mn^{2+}]$ em 0 mg L^{-1} e o t de 30 e 90 min.

A condição mais econômica seria pH 5, condição que não exigiria a necessidade de se acidificar o efluente ou seria necessário menor gasto com

acidificação; $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$ e $[Mn^{2+}]$, respectivamente em 180, 45 e 0 mg L⁻¹, para o menor gasto com insumos; e o t de 30 min, para menor tempo de processo.

BEN *et al.* (2009), estudando o processo Fenton convencional para a degradação de sulfonamidas em efluentes com pH de $\cong 8,5$, testando pHs 3, 5 e 8,8, concluíram que não seria necessário acidificar o pH até 3, obtendo elevadas eficiências mesmo em pH 5.

Apesar de neste experimento visualizar-se o t em 30 min como sendo ótimo para a desejabilidade, seria mais prudente utilizar o t de 90 min (Figura 6.6), tendo em vista que, conforme relatado acima, na degradação do poluente, com o passar do tempo, pode ocorrer a formação de produtos intermediários demandadores de maior tempo de reação.

6.4. Conclusões

As variáveis que influenciaram diretamente a eficiência de degradação, da TMP pelo processo Fenton modificado, apresentaram efeito significativo por ordem de influência: t efeito quadrático e linear, $[Fe^{2+}]$ efeito linear, $[Mn^{2+}]$ efeito linear e interação pH vs $[Mn^{2+}]$;

O processo Fenton convencional, utilizando-se Fe^{2+} - $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$, mostrou ser alternativa viável para a degradação da TMP;

As condições ótimas previstas para a operação do processo Fenton na degradação da TMP são pH 5, $[H_2O_2] = 180$ mg L⁻¹, $[Fe^{2+}] = 45$ mg L⁻¹ e $[Mn^{2+}] = 0$ mg L⁻¹ e t = 30 min;

A degradação de SMX pelo processo Fenton modificado foi de, até, 98,46%.

6.5. Referências

BALCI, B.; OTURAN, M.A.; OTURAN, N.; SIRÉS, I. Decontamination of Aqueous Glyphosate, (Aminomethyl)phosphonic Acid, and Glufosinate Solutions by Electro-Fenton-like Process with Mn²⁺ as the Catalyst. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.57, n.11, 2009/06/10, p.4888-4894. 2009.

BEN, W.; QIANG, Z.; PAN, X.; CHEN, M. Removal of veterinary antibiotics from sequencing batch reactor (SBR) pretreated swine wastewater by Fenton's reagent. *Water Research*, v.43, n.17, p.4392-4402. 2009.

BOX, G.E.P.; BEHNKEN, D.W. Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables. *Technometrics*, v.2, n.4, p.455-475. 1960.

DEHGHANI, S.; JONIDI JAFARI, A.; FARZADKIA, M.; GHOLAMI, M. Sulfonamide antibiotic reduction in aquatic environment by application of fenton oxidation process. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, v.10, n.1, p.29. 2013.

ESTATCAMP - Treinamentos e consultoria em estatística e qualidade. *Superfície de Resposta*. Disponível em: <http://www.portalaction.com.br/content/5-método-da-superfície-de-resposta>. Acessado em: 17/01/2013.

HASAN, D.U.B.; ABDUL AZIZ, A.; DAUD, W. Application of response surface methodology in process parameters optimization for phenol mineralization using Fenton's peroxidation. *African Journal of Biotechnology*, v.10, n.50, p.10218-10231. 2011.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, v.131, n.1-2, p.5-17. 2002.

HUANG, Y.; LIU, X.; FANG, Y.; WANG, Q.; LAU, K. Degradation of 2, 4-D acid using Mn²⁺ as catalyst under UV irradiation. *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, v.14, n.3, 2009/06/01, p.262-266. 2009.

KANG, S.-F.; LIAO, C.-H.; CHEN, M.-C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, v.46, n.6, p.923-928. 2002.

KHALID, A.; KHAN, A.S.; NAZLI, Z.-I.-H.; MAHMOOD, T.; SIDDIQUE, M.T.; MAHMOOD, S.; ARSHAD, M. Post-treatment of aerobically pretreated poultry litter leachate using fenton and photo-fenton processes. *International Journal of Agriculture and Biology*, v.13, n.3, p.439-443. 2011.

KUSTER, M.; LÓPEZ DE ALDA, M.J.; HERNANDO, M.D.; PETROVIC, M.; MARTÍN-ALONSO, J.; BARCELÓ, D. Analysis and occurrence of

pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). *Journal of Hydrology*, v.358, n.1–2, p.112-123. 2008.

LIU, W.; ANDREWS, S.A.; STEFAN, M.I.; BOLTON, J.R. Optimal methods for quenching H₂O₂ residuals prior to UFC testing. *Water Research*, v.37, n.15, p.3697-3703. 2003.

MARINHO, B.A. *Estudo da potencialidade da fotocatalise heterogênea e dos processos Fenton para degradação de micropoluentes em águas residuárias (esgoto tratado)*. 2012. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

MORTAZAVI, S.; SABZALI, A.; REZAEI, A. Sequence-Fenton Reaction for Decreasing Phenol Formation during Benzene Chemical Conversion in Aqueous Solutions. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, v.2, n.2, p.62-71. 2005.

NIDHEESH, P.V.; GANDHIMATHI, R. Comparative Removal of Rhodamine B from Aqueous Solution by Electro-Fenton and Electro-Fenton-like Processes. *CLEAN – Soil, Air, Water. no prelo*.

NIST/SEMATECH. *e-Handbook of Statistical Methods*. Disponível em: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>. Acessado em: 24/06/2013.

OLIVEIRA, L.C.A.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D.Q.L.; GUARIEIRO, A.L.N.; PEREIRA, M.C. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. *Química Nova*, v.30, p.925-929. 2007.

PAL, A.; GIN, K.Y.-H.; LIN, A.Y.-C.; REINHARD, M. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of The Total Environment*, v.408, n.24, p.6062-6069. 2010.

SANTOS, I.C.A.D.; SOUSA, R.V.D.; SANTANA, G.D.C. *Principais antiparasitários de uso na medicina veterinária*. Lavras: UFLA, v.38. 2001. 38 p. (Boletim Agropecuário da Universidade Federal de Lavras)

SILVA, C.G.A.D.; COLLINS, C.H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. *Química Nova*, v.34, n.4, p.665-676. 2011.

SILVA, F.L. *Estudo da degradação do trimetorpim e do sulfametoxazol utilizando preóxido de hidrogênio (H₂O₂) eletrogerado por eletrodos de difusão gasosa (EDG)*. 2012. 72 f. Mestrado em Química Analítica e Inorgânica (Dissertação). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

SOUZA, N.C.D. *Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais*. 2011. 183 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil - Saneamento Ambiental). Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

STATSOFT. Statistica: StatSoft Inc.: Data analysis software system p. 2011.

TAMBOSI, J.L. *Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento*. 2008. 141 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VASCONCELOS, O.M.D.S.R. *Degradação do antibiótico amoxicilina em efluente de indústria farmacêutica*. 2011. 120 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

WU, Y.; ZHOU, S.; QIN, F.; PENG, H.; LAI, Y.; LIN, Y. Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation. *Process Safety and Environmental Protection*, v.88, n.4, p.276-284. 2010.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base no experimento de degradação de ácidos húmicos:

- As variáveis que tiveram efeito significativo, influenciaram diretamente, na eficiência de degradação dos ácidos húmicos pelo processo Fenton modificado (Fe^{2+} e Mn^{4+}), por ordem de influência: $[\text{Fe}^{2+}]$ efeito linear, $[\text{Fe}^{2+}]$ efeito quadrático, pH efeito quadrático, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ vs $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{Fe}]$ vs t ;

- A adição de Mn^{4+} - MnO_2 , não proporcionou aumento na eficiência do processo Fenton modificado na degradação dos ácidos húmicos;

- O $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, utilizado como fonte de Fe^{2+} no processo Fenton convencional, pode ser considerado boa alternativa para a degradação de ácidos húmicos, possibilitando-se atingir boas eficiências de degradação;

- A substituição do Fe^{2+} pelo Fe^{3+} como catalisador da reação Fenton proporcionou eficiências menores na degradação dos AHs;

- Para a degradação dos ácidos húmicos, pode-se operar o processo Fenton modificado com o pH em 4 e 5, a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ em 210 e 270 mg L^{-1} , a $[\text{Fe}^{2+}]$ em 30 mg L^{-1} , a $[\text{Mn}^{4+}]$ em 0 mg L^{-1} e o t de 120 e 150 min, para que se obtenha melhores eficiências.

No experimento de degradação de fenol, observou-se que:

- As variáveis que tiveram efeito significativo, influenciaram diretamente, na eficiência de degradação do fenol, utilizando-se o processo Fenton modificado, sob pH inicial 3, foram por ordem de influência: $[\text{H}_2\text{O}_2]$ efeito linear, t efeito linear, $[\text{Mn}^{2+}]$ efeito quadrático e $[\text{Fe}^{2+}]$ efeito quadrático;

- As variáveis que tiveram efeito significativo no processo Fenton modificado, sob pH inicial 5, foram por ordem de influência: $[\text{H}_2\text{O}_2]$ vs $[\text{Fe}^{2+}]$ efeito de interação, $[\text{Mn}^{2+}]$ efeito linear, t efeito linear e t efeito quadrático;

- O Mn^{2+} - $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pode ser considerado bom catalisador para a degradação de fenol na reação do processo Fenton modificado, sob pH inicial 3; sob pH inicial 5, não se observou o mesmo comportamento;

- O processo Fenton convencional, utilizando-se Fe^{2+} - $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como catalisador, pode ser considerado boa alternativa para a degradação de fenol;

- Operando o processo Fenton modificado com o pH inicial em 3 e utilizando-se a $[H_2O_2]$ entre 150 e 210 $mg L^{-1}$, a $[Fe^{2+}]$ entre 20 e 60 $mg L^{-1}$, a $[Mn^{2+}]$ entre 0 e 60 $mg L^{-1}$ e o t de 90 min, possa se obter eficiências de degradação de fenol entre 94 e 98%;

- Operando o processo Fenton modificado com o pH inicial em 5 e utilizando-se a $[H_2O_2]$ de 90 $mg L^{-1}$, a $[Fe^{2+}]$ de 20 $mg L^{-1}$, a $[Mn^{2+}]$ de 0 $mg L^{-1}$ e o t de 30 min, pode-se obter eficiências de degradação de fenol próximas a 100%, ressaltando-se que, dessa forma, ele voltaria a ser o processo Fenton convencional.

No experimento de degradação de fármacos, observou-se que:

- As variáveis que tiveram efeito significativo, influenciaram diretamente, na eficiência de degradação da trimetoprima pelo processo Fenton modificado foram, por ordem de influência: t efeito linear e quadrático, $[Fe^{2+}]$ efeito linear, $[Mn^{2+}]$ efeito linear, pH vs $[Mn^{2+}]$;

- O processo Fenton modificado, adicionando-se como catalisador o Mn^{2+} - $MnSO_4 \cdot H_2O$, não se apresentou como boa alternativa de degradação da TMP;

- O processo Fenton convencional, utilizando-se Fe^{2+} - $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ como catalisador, mostrou ser alternativa viável para a degradação da TMP;

- As condições ótimas previstas para a operação do processo Fenton na degradação da TMP são pH 5, $[H_2O_2] = 180 mg L^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 45 mg L^{-1}$, $[Mn^{2+}] = 0 mg L^{-1}$ e tempo de reação de 30 min.

- A degradação de SMX pelo processo Fenton modificado foi de, até, 98,46%.

De modo geral, os resultados obtidos nos experimentos constituintes desta tese indicaram que o processo Fenton é alternativa a ser considerada no tratamento de poluentes emergentes, visto que proporcionou eficiente degradação (95-100%) de poluentes com diferentes características. Em estações de tratamento de efluentes, pode ser usado como etapa terciária e em estações de tratamento de água poderia ser utilizado como uma etapa complementar ou adaptado em alguma outra etapa do tratamento, entretanto, recomenda-se que, previamente, sejam conduzidos estudos em escala plena.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Corroborando com o que a literatura internacional e nacional vem apresentando de resultados, o processo Fenton vem se tornando boa solução para a degradação de micropoluentes emergentes, porém ainda merece atenção e mais estudos para se concluir em relação a condições ótimas de reação, metais de transição para catálise da reação, junto ou substituindo o ferro, em busca de melhores eficiências, menor tempo de reação, sistemas mais econômicos e não necessidade de acidificação do meio. Alguns tópicos que podem ser objetos de estudos futuros são listados a seguir:

- Analisar a cinética de degradação, bem como estudos com diferentes tempos de reação, a fim de se possibilitar melhor avaliação da influência do tempo de reação sobre a remoção dos poluentes;
- Possível uso de outros metais de transição como catalisadores, no intuito de se buscar direta e, ou, indiretamente, maiores eficiências, maior economia, menor tempo de reação;
- Verificação da potencialidade da aplicação do processo Fenton e Fenton modificado na mitigação de outros micropoluentes emergentes;
- Para uma avaliação mais completa da eficiência de degradação, determinar não somente o poluente original, mas todas as variações, metabólitos e subprodutos até a total degradação, CO_2 e H_2O ;
- Visando aprimorar o conhecimento de todo o processo, monitorar as concentrações de cada reagente (H_2O_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{2+} entre outros) utilizado nos experimentos, os valores de pH e temperatura durante todo o experimento;
- Estudar as diversas configurações dos sistemas Fenton, para cada metal de transição e poluente a ser testado;
- Estudos para verificação da aplicabilidade técnica e econômica, buscando a operacionalidade do sistema;
- Participação de profissionais de diversas áreas do conhecimento visando a interdisciplinaridade na busca de melhor compreensão dos fenômenos, bem como da melhor aplicabilidade do sistema Fenton.