

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

ESTUDO DA APLICAÇÃO DOS PROCESSOS
FENTON E FOTO-FENTON NO TRATAMENTO
DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR
DIESEL/BIODIESEL

Teofani Koslides Mitre

Belo Horizonte

2012

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DOS PROCESSOS
FENTON E FOTO-FENTON NO TRATAMENTO
DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR
DIESEL/BIODIESEL**

Teofani Koslides Mitre

Teofani Koslides Mitre

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DOS PROCESSOS
FENTON E FOTO-FENTON NO TRATAMENTO
DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR
DIESEL/BIODIESEL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito à obtenção do título de Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, Prevenção e Controle da Poluição Industrial

Orientador: Prof^a Dr^a Mônica Maria Diniz Leão

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2012

AGRADECIMENTOS

Ao meu marido Leonardo pelo seu apoio e carinho. Aos meus filhos Adriano e Bernardo pela paciência demonstrada nas minhas ausências.

À minha mãe Maria, amiga inquestionável e reconfortante.

À memória de meu pai Eustrátios, cujo exemplo de trabalho e dedicação serviu de inspiração constante.

A Professora Mônica Leão, minha estimada orientadora, que cedeu seu tempo tão escasso para me dar de maneira generosa o inestimável suporte de seu conhecimento.

Aos membros da banca examinadora por aceitarem o convite honrando-me com sua presença.

Às alunas de iniciação científica, Lilian, Marcella, Mariane, Nathália e Fabrícia responsáveis pelo árduo trabalho de realização dos ensaios, e pelo compartilhamento das horas difíceis.

À profissional e amiga Olívia Vasconcelos, que me acolheu tão gentilmente no DESA, e apresentou sugestões valiosas para o desenvolvimento do projeto.

Às professoras Camila Amorim e Miriam Amaral, pelas importantes sugestões no desenvolvimento do trabalho.

Aos funcionários do DESA, em especial a Norma, Iara e Cláudia pela disponibilidade e atenção.

Aos colegas do DESA que contribuíram com ideias e caminhos

Finalmente, agradeço a Deus que certamente me guiou e onde encontrei forças durante todo esse tempo.

RESUMO

A presente pesquisa pesquisou a oxidação aeróbia de misturas diesel/biodiesel em água por processos Fenton e foto-Fenton, como também, avaliou a biodegradabilidade aeróbia das misturas em água pelo método *Zahn-Wellens*. Durante 28 dias de teste, a biodegradabilidade do diesel não se alterou com pequenos acréscimos de biodiesel, fato este constatado pelos valores similares de biodegradabilidade para B0(0% de biodiesel) e B5 (5% de biodiesel). A alteração da biodegradabilidade das misturas somente foi significativa a partir do B75 (75% de Biodiesel), onde se verificou uma remoção de 80% da matéria orgânica em 28 dias. Antes de serem conduzidos os ensaios de oxidação das misturas dos combustíveis pelos processos químicos, realizou-se um estudo de Planejamento Fatorial e Metodologia de Superfície de Resposta para B0 e B100 (100 % biodiesel) para verificar as melhores condições operacionais para os processos. Verificou-se, para os dois processos, que B100 é facilmente oxidado enquanto B0 apresenta resistência à oxidação. A equação polinomial de segunda ordem foi a que melhor relacionou as variáveis independentes, $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ para Fenton bem como $[H_2O_2]:DQO_0$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ para foto-Fenton, e a variável de resposta - redução da DQO. Empregando uma quantidade reduzida de reagentes, comparada com as condições ótimas obtidas para B0, realizaram-se ensaios cinéticos para as diversas proporções biodiesel/diesel (B0, B5, B25, B50, B75 e B100), empregando os dois processos químicos. Ao se utilizar a relação $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}]=1:1:0,25$, para o processo por foto-Fenton, verificou-se uma remoção da DQO superior a 80% em todas as misturas, exceto para B0 e B5, que mostrou remoção máxima de 60%. Para o processo por Fenton, para uma relação $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}]=1:1:0,5$, observou-se uma oxidação variando entre 40 e 50% para frações contendo porções menores de biodiesel (B0 e B5) e superior a 70% para as demais misturas. Após tratamento por processo Fenton, as misturas diesel/biodiesel apresentaram aumento de biodegradabilidade de até 150%. O ajuste cinético da reação de oxidação das misturas pelos processos mostrou que os dados experimentais podem ser descritos por um modelo em relação aos substratos que leva em consideração as variações bruscas das taxas de velocidades ao longo da reação. Houve um aumento da constante de velocidade de reação à medida que a proporção do biodiesel aumentou nas misturas. Os processos de oxidação das misturas foram melhor descritos por uma equação cinética proposta por Chan & Chu (2003).

Palavras-chave: biodegradabilidade aeróbia, misturas de biodiesel e diesel, cinética de oxidação, reagente de Fenton, processos oxidativos avançados.

ABSTRACT

The research investigated the oxidative decomposition of diesel and biodiesel blends in water using the photo-Fenton process, as was also evaluated their aerobic degradability by *Zahn-Wellens* method. Over the 28 days of testing, the biodegradability of the diesel did not change by small biodiesel additions, which was verified by similar degradation values for B0 (0% biodiesel) and B5 (5% biodiesel). The change of biodegradability of the mixtures was only significant from the B75 (75% biodiesel), where there was a removal of 80% of organic matter at 28 days. Before being conducted oxidation testing of the mixture of fuel by chemical processes, carried out a study of Factorial Experiment Design and Response Surface Methodology for B0 and B100 (100% biodiesel) to check the best operating conditions for the processes. It was found that B100 is easily oxidized while B0 is resistant to oxidation. A second-order polynomial response equation was best related dependent variables, $[H_2O_2]$ and $[Fe^{2+}]$ for Fenton e $[H_2O_2]:COD$ and $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ for photo-Fenton, and independent variable – COD reduction. Employing a reduced amount of reagent compared compared to values obtained in the optimization studies for B0, oxidation tests were performed using the both chemical processes for various proportions biodiesel/diesel (B0, B5, B25, B50, B75 and B100). For photo-Fenton process, using the relationship $COD:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1:0,25$, the removal of organic matter in different mixtures diesel/biodiesel was above 80% in terms of COD, except for B0 and B5, which showed maximum removal of 60%. For Fenton process, using the relationship $COD:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1:0,5$, an oxidation was observed between 40 and 50%for fractions containing minor portions of biodiesel (B0 and B5) and greater than 70% for all other mixtures. After treatment by Fenton, the mixtures increased by 150% of biodegradability. The kinetic adjustment of the oxidation reaction by the processes shown that the experimental data can be described by a model in relation to the substrates studied, which takes into account rapid changes in the rate of speed along the reaction. The reaction constant increased as the biodiesel content in the mixture increased. The oxidation processes of the mixtures were best described by a kinetic equation proposed by Chan & Chu (2003).

Keywords: aerobic biodegradation, biodiesel, kinetics of oxidation, Fenton's reagent, advanced oxidation processes

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1	INTRODUÇÃO	1
----------	-------------------	----------

CAPÍTULO II – OBJETIVOS

2	OBJETIVOS	6
----------	------------------	----------

2.1 OBJETIVOS GERAIS

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

CAPÍTULO III – REVISÃO DA LITERATURA

3	REVISÃO DA LITERATURA	8
----------	------------------------------	----------

3.1 BIODIESEL

3.1.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO

3.1.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

3.2 DIESEL

3.2.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

3.3 MISTURAS BIODIESEL E DIESEL

3.4 BIODEGRADABILIDADE

3.4.1 BIODEGRADABILIDADE DO BIODIESEL

3.4.2 BIODEGRADABILIDADE DO DIESEL

3.4.3 BIODEGRADABILIDADE DE MISTURAS BIODIESEL/DIESEL

3.4.4 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE

3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

3.5.1 PROCESSO FENTON

3.5.2 PROCESSO FOTO-FENTON

3.5.3 REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS E SOLOS CONTAMINADOS ATRAVÉS DE PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

3.6 CINÉTICA DAS REAÇÕES FENTON

CAPÍTULO IV – MATERIAIS E MÉTODOS

4 INVESTIGAÇÃO DA SOLUBILIDADE DOS COMBUSTÍVEIS E DEFINIÇÃO DO MÉTODO EXPERIMENTAL

4.1 INTRODUÇÃO

4.2 OBJETIVOS

4.3 MATERIAIS E MÉTODOS

4.3.1 BIODIESEL E DIESEL

4.3.2 REAGENTES

4.3.3 EQUIPAMENTOS

4.3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

4.3.5 ENSAIOS EXPERIMENTAIS

4.3.5.1 Testes preliminares para preparação das amostras

4.3.5.2 Biodegradabilidade aeróbia em meio aquoso – Método respirométrico

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

4.4.2 BIODEGRADABILIDADE AERÓBIA EM MEIO AQUOSO – MÉTODO RESPIROMÉTRICO

4.4.2.1 Curva de Calibração experimental

4.4.2.2 Testes de Biodegradabilidade para o biodiesel

4.5 CONCLUSÕES

CAPÍTULO V – CONDIÇÕES OPERACIONAIS

5 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO PROCESSO FENTON UTILIZANDO-SE O PLANEJAMENTO FATORIAL E ANÁLISE DE SUPERFÍCIE

5.1	INTRODUÇÃO	59
5.2	OBJETIVOS	63
5.3	MATERIAIS E MÉTODOS	63
5.3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	63
5.3.2	PROCESSO FENTON	63
5.3.2.1	Montagem e Procedimento	63
5.3.2.1.1	Planejamento Fatorial dos Experimentos	65
5.3.2.1.2	Análise de Superfície de Resposta	66
5.3.2.2	Resultados	68
5.3.2.2.1	Determinação dos Fatores Significativos	68
5.3.2.2.2	Análise de Superfície de Resposta	76
5.3.3	PROCESSO FOTO-FENTON	80
5.3.3.1	Montagem e Procedimento	80
5.3.3.1.1	Planejamento Fatorial dos Experimentos	82
5.3.3.1.2	Análise de Superfície de Resposta	84
5.3.3.2	Resultados	85
5.4	CONCLUSÕES	91

CAPÍTULO VI – APLICAÇÃO DO PROCESSO FENTON

6 OXIDAÇÃO DE SOLUÇÕES CONTAMINADAS COM MISTURAS DIESEL/BIODIESEL POR PROCESSO FENTON: EFEITO DA OXIDAÇÃO NA BIODEGRADABILIDADE DAS SOLUÇÕES

6.1	INTRODUÇÃO	94
6.2	OBJETIVOS	95
6.2.1	OBJETIVO GERAL	95
6.2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	95
6.3	MATERIAIS E MÉTODOS	96
6.3.1	BIODIESEL E DIESEL	96
6.3.2	ENSAIOS EXPERIMENTAIS	96
6.3.2.1	Amostras	96
6.3.2.2	Ensaio de oxidação pelo processo Fenton	96
6.3.2.3	Ensaio biológico	98
6.4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	100
6.4.1	TESTES CINÉTICOS UTILIZANDO O PROCESSO FENTON	100
6.4.2	TESTES CINÉTICOS COMPLEMENTARES	104
6.4.3	ENSAIOS BIOLÓGICOS	109
6.4.4	ALTERAÇÕES DA BIODEGRADABILIDADE APÓS TRATAMENTO COM FENTON	111
6.5	CONCLUSÕES	112

CAPÍTULO VII – APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON

7 OXIDAÇÃO DE SOLUÇÕES CONTAMINADAS COM MISTURAS DIESEL/BIODIESEL POR PROCESSO FOTO-FENTON.

7.1	INTRODUÇÃO	115
7.2	OBJETIVOS	116
7.2.1	OBJETIVO GERAL	116
7.2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	117

7.3	METODOLOGIA	117
7.3.1	MONTAGEM E PROCEDIMENTO	117
7.4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	117
7.4.1	TESTES CINÉTICOS UTILIZANDO O PROCESSO FOTO-FENTON	117
7.5	CONCLUSÕES	124

CAPÍTULO VIII – TESTES COMPLEMENTARES: COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS UV, UV/H₂O₂, FENTON E FOTO-FENTON

8 TESTES COMPLEMENTARES: COMPARAÇÃO DA OXIDAÇÃO DE SOLUÇÕES CONTAMINADAS COM MISTURAS DIESEL/BIODIESEL PELOS PROCESSOS UV, UV/H₂O₂, FENTON E FOTO-FENTON.

8.1	INTRODUÇÃO	127
8.2	OBJETIVO GERAL	128
8.3	MATERIAIS E MÉTODOS	128
8.3.1	MONTAGEM E PROCEDIMENTO	128
8.4	RESULTADOS	128
8.5	CONCLUSÕES	131
9.0	CONCLUSÕES	133
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135
	APÊNDICE	147

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Reação de transesterificação.....	10
Figura 3.2 - Processo de Obtenção de Biodiesel a partir da transesterificação etílica	11
Figura 3.3 –Fração Molar de espécies Fe (III) em solução aquosa em diferente pH a uma concentração de 0,5 mM Fe(III) e 25 ⁰ C.....	26
Figura 3.4 – Representação esquemática do efeito da irradiação nos processos foto- Fenton.	28
Figura 4.1- Preparação da mistura de óleo combustível e água deionizada.....	44
Figura 4.2 - Separação preliminar da mistura óleo combustível e porção aquosa	45
Figura 4.3 - Filtração da porção aquosa obtida na separação com o funil de separação.....	45
Figura 4.4–Montagem experimental para testes de biodegradabilidade em sistema fechado	47
Figura 4.5–Montagem experimental para testes de biodegradabilidade em sistema aberto	47
Figura 4.6 - Montagem do experimento para obtenção da função que relaciona a condutividade no frasco de absorção e a quantidade de CO ₂ gerada no frasco respirométrico.....	49
Figura 4.7 - Solubilidade, em termos de COT, dos óleos combustíveis variando a quantidade de óleo adicionada =2h.	50
Figura 4.8 - Solubilidade, em termos de COT, de amostras contendo 80 g de óleo combustível em 1 L de H ₂ O variando tempo de agitação.....	51
Figura 4.9 - Relação entre a quantidade de carbono presente na solução de Ba(OH) ₂ e a medida da condutividade, obtida em testes experimentais e bibliografia.	53

Figura 4.10 - Curva de biodegradabilidade para biodiesel filtrado, biodiesel não filtrado e glicose.	54
Figura 4.11 - Depleção do oxigênio no frasco respirométrico ao longo do tempo.	56
Figura 5.1 - Montagem no <i>jar-test</i> de 6 posições utilizado nos experimentos com Fenton.	64
Figura 5.2 - (a) Gráfico de efeitos principais, (b) Interações entre efeitos, (c) Gráfico de Probabilidade Normal em função dos efeitos padronizados e (d) Gráfico de Pareto para a resposta para a variável resposta no tratamento por Fenton de amostra de B0.	69
Figura 5.3 - Análise de resíduos para a resposta da redução da DQO no processo por Fenton para B0.	71
Figura 5.4 - (a) Gráfico de efeitos principais (b) Interações entre efeitos, (c) Gráfico de Probabilidade Normal em função dos efeitos padronizados e (d) Gráfico de Pareto para a resposta para a variável resposta no tratamento por Fenton de amostra de B100.	73
Figura 5.5 - Análise de resíduos para a resposta da redução da DQO no tratamento por Fenton de amostra de B100.	75
Figura 5.6 - Gráfico dos efeitos principais para $[H_2O_2]$ e $[Fe^{+2}]$ sobre a redução da DQO por processo Fenton.	77
Figura 5.7- (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para remoção de DQO em função da concentração de H_2O_2 e íons ferrosos.	78
Figura 5.8 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para remoção de DQO em função da concentração de H_2O_2 e íons ferrosos –B100.	80
Figura 5.9 - Foto-reator aberto, disposto sobre agitador magnético.	81
Figura 5.10 - Foto-reator e o respectivo sistema de refrigeração e circulação de água pelo foto-reator.	82
Figura 5.11 - a) Gráfico de efeitos principais, (b) Gráfico de Interações entre efeitos, (c) Gráfico de Probabilidade Normal em função dos efeitos padronizados e (d)	

Gráfico de Pareto. Testes de oxidação do B0 por foto-Fenton, para as variáveis $[H_2O_2]:DQO_0$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ e variável resposta DQO	87
Figura 5.12 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para remoção de DQO em função da concentração de H_2O_2 e íons ferrosos para processo foto-Fenton B0. $[H_2O_2]:DQO_0 = 3:1$ (alto) e $1:1$ (baixo) e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 12:1$ (alto) e $4:1$ (baixo) para os níveis altos e baixos; pH = 3.5; t=1h; 150rpm.	89
Figura 5.13 – (a) Gráfico de efeitos principais, (b) Gráfico de Interações entre efeitos, (c) Gráfico de Probabilidade Normal em função dos efeitos padronizados e (d) Gráfico de Pareto.....	90
Figura 6.1 - Montagem no jar-test empregada nos testes cinéticos por Fenton.....	97
Figura 6.2 - Aparato experimental utilizado no teste do <i>Zahn-Wellens</i>	99
Figura 6.3 - Variação da DQO da reação de degradação de misturas diesel/biodiesel por processo Fenton ao longo de 120 min	101
Figura 6.4 - Acompanhamento do peróxido de hidrogênio residual ao longo da reação de degradação de misturas diesel/biodiesel por Fenton.	101
Figura 6.5 – Efeito da $[H_2O_2]$ na oxidação do B0 por Fenton. B0=90,07mgO ₂ /L, $[Fe^{2+}] = 180$ mg/L; pH ₀ =3,5; 150 rpm.	103
Figura 6.6 Efeito da $[Fe^{2+}]$ na oxidação do B0 por Fenton. B0=100mgO ₂ /L, $[H_2O_2] = 200$ mg/L; pH ₀ =3,5; 150 rpm.	103
Figura 6.7 - Efeito da $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ na oxidação do B5 por Fenton ; pH ₀ =3,5; 150 rpm; $[H_2O_2]/DQO=2$	104
Figura 6.8 – Variação da DQO da reação de degradação das misturas diesel/biodiesel em função de sua degradação por processo Fenton ao longo de 60 min.	105
Figura 6.9 - Cinética de 1ª ordem da reação Fenton para as misturas diesel/biodiesel.....	106
Figura 6.10 - Cinética de 2ª ordem da reação Fenton nos primeiros 5 minutos de reação	107

Figura 6.11 Modelo cinético proposto para dois estágios de reação (CHAN & CHU, 2003).	108
Figura 6.12 - Biodegradabilidade das misturas dos combustíveis obtida através do método <i>Zahn-Wellens</i>	110
Figura 6.13 – Variação do COT de amostras de B5 e B75, mantidas sob agitação ao longo de 28 dias	111
Figura 6.14 - Relação DBO/DQO de misturas de diesel e biodiesel sem e com tratamento prévio por Fenton.	112
Figura 7.1 - Variação da DQO em testes de oxidação do B0, B5, B25, B50 B75 e B100 por foto-Fenton;	118
Figura 7.2 - Acompanhamento do peróxido de hidrogênio residual ao longo da reação de foto Fenton.	119
Figura 7.3 - Influência da $[H_2O_2]$ na degradação por Fenton do B0.	120
Figura 7.4 - Influência da $[H_2O_2]$ na degradação por Fenton do B5.	120
Figura 7.5 - Acompanhamento do peróxido de hidrogênio residual para reação de degradação do B0 por foto-Fenton.	121
Figura 7.6 - Acompanhamento do peróxido de hidrogênio residual para reação de degradação do B5 por foto-Fenton.	121
Figura 7.7 - Cinética de 2ª ordem para degradação de misturas diesel/biodiesel por foto-Fenton.	122
Figura 7.8 - Cinética de segundo modelo proposto por Chan & Chu para a degradação de misturas diesel/biodiesel por foto-Fenton.	123
Figura 8.1 – Resultados de remoção de DQO da amostra B50 por UV-fotólise, UV/ H_2O_2 , Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) e foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$).	129
Figura 8.2 – Resultados de remoção de DQO da amostra B5 por UV-fotólise, UV/ H_2O_2 , Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) e foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$).	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição média de ésteres etílicos de ácidos gráxos do biodiesel de soja.....	9
Tabela 3.2 – Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras.....	9
Tabela 3.3 - Concentração de HTP em óleo diesel comercial e imtemporizado	13
Tabela 4.1- Solubilidade do diesel e biodiesel em água	38
Tabela 4.2 - Características dos óleos biodiesel e diesel.....	39
Tabela 4.3 - Reagentes utilizados nos ensaios realizados.....	39
Tabela 4.3 - Continuação Reagentes utilizados nos ensaios realizados.....	39
Tabela 4.4 - Principais equipamentos	41
Tabela 4.5 - Proporção de biodiesel e diesel nas misturas biodiesel/diesel	46
Tabela 4.6–Valores iniciais da solubilidade das misturas diesel/biodiesel em termos de COT.....	52
Tabela 4.7 - Resultados de análise do COT para Glicose	52
Tabela 4.8 – Diferença entre a condutividade experimental e a condutividade da referência (NORR <i>et al.</i> , 2000).....	54
Tabela 5.1 - Análise de Variância.....	61
Tabela 5.2 - Níveis de variação dos fatores $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ no planejamento fatorial 2^2 para os ensaios de Fenton para B0. $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:4:2$ (nível baixo) e $1:8:4$ (nível alto), $pH = 3.5$; $t=2h$; $DQO_0 = 100\text{ mgO}_2/L$	65
Tabela 5.3- Níveis de variação dos fatores $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ no planejamento fatorial 2^2 para os ensaios de Fenton para B100. $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:4:2$ (nível baixo), e $1:8:4$ (nível alto), $pH = 3.5$; $t=2h$; $DQO_0 = 160\text{ mgO}_2/L$	66
Tabela 5.4- Níveis de variação dos fatores $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ no PCCR 2^2 para os ensaios de Fenton para B0. $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1:0,5$ (nível baixo), e $1:2:1$ (nível alto), $DQO_0 = 100\text{ mgO}_2/L$; $pH = 3.5$; $t=2h$	67
Tabela 5.5 - Níveis de variação dos fatores $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ no PCCR 2^2 para os ensaios de Fenton para B100. $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:0,5:0,25$ (nível baixo), e $1:1:0,5$ (nível alto), $DQO_0 = 520\text{ mgO}_2/L$; $pH = 3.5$; $t=2h$	67
Tabela 5.6 - Matriz Planejamento Fatorial 2^2 empregada nos testes de Fenton do B0, para as variáveis $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ e o valor da variável resposta DQO. Relação $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe] = 1:4:2$ e $1:8:4$ para níveis baixo e alto. $DQO_0 = 100\text{ mgO}_2/L$; $pH = 3.5$; $t=2h$	68
Tabela 5.7 – Análise da variância para o B0.....	69

Tabela 5.8 – Matriz Planejamento Fatorial 2^2 empregada nos testes de Fenton do B100, para as variáveis $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ e o valor da variável resposta DQO. Relação $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:4:2$ e $1:8:4$ para nível baixo e alto. $DQO_0 = 160 \text{ mgO}_2/\text{L}$; $pH = 3.5$; $t=2h$	72
Tabela 5.9 - Análise da Variância para o B100	72
Tabela 5.10 - Matriz de delineamento composto central rotacional 2^2 e valores da variável resposta empregada nos ensaios Fenton para B0. $DQO_0 = 100 \text{ mgO}_2/\text{L}$; $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1:0,5$ (nível baixo), $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:2:1$ (nível alto), $pH=3,5$, 150rpm	77
Tabela 5.11 - Matriz de delineamento composto central 2^2 e valores da variável resposta empregada nos ensaios Fenton para B100. $DQO_0 = 520 \text{ mgO}_2/\text{L}$; $DQO:H_2O_2:Fe^{+2} = 1:0,5:0,25$ (nível baixo), $DQO:H_2O_2:Fe^{+2} = 1:1:0,5$ (nível alto); $pH=3,5$; 150rpm	79
Tabela 5.12 - Níveis de variação dos fatores $[H_2O_2]:DQO_0$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ no planejamento fatorial 2^2 em ensaios por foto- Fenton para B0. $[H_2O_2]:DQO_0 = 2$ e 4 e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 5$ e 10 para os níveis baixos e altos. $[DQO_0]=120 \text{ mgO}_2/\text{L}$; $pH = 3.5$; $t=1h$; 150 rpm	83
Tabela 5.13 - Níveis de variação dos fatores $[H_2O_2]:DQO_0$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ no planejamento fatorial 2^2 em ensaios por foto- Fenton para B100. $[H_2O_2]:DQO_0 = 0,5$ e 2 e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 10$ e 20 para os níveis baixos e altos. $[DQO_0]=1000 \text{ mgO}_2/\text{L}$; $pH = 3.5$; $t=1h$; 150 rpm	84
Tabela 5.14 - Matriz do planejamento composto central empregado nos ensaios de foto-Fenton para B0. $[H_2O_2]:DQO_0 = 1$ e 3 e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 4$ e 12 para os níveis baixos e altos. $[DQO_0]=150 \text{ mgO}_2/\text{L}$; $pH = 3.5$; $t=1h$; 150 rpm	85
Tabela 5.15 – Matriz Planejamento Fatorial 2^2 empregada nos testes de foto-Fenton do B0, para as variáveis $[H_2O_2]:DQO_0$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ e o valor da variável resposta DQO. $[H_2O_2]:DQO_0 = 4:1$ e $2:1$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 10:1$ e $5:1$ para os níveis altos e baixos; $DQO_0=150 \text{ mgO}_2/\text{L}$ $pH = 3.5$; $t=1h$; 150 rpm	86
Tabela 5.16 – Matriz do planejamento composto central empregado nos ensaios de foto-Fenton para B0 e resultados da variável resposta. $[H_2O_2]:DQO_0 = 1$ e 3 e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 4$ e 12 para os níveis baixos e altos. $[DQO_0]=150 \text{ mgO}_2/\text{L}$; $pH = 3.5$; $t=1h$; 150rpm	88
Tabela 5.17 - Matriz Planejamento Fatorial 2^2 empregada nos testes de foto-Fenton para B100, para as variáveis $[H_2O_2]:DQO_0$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ e o valor da variável resposta DQO. $[H_2O_2]:DQO_0 = 0,5:1$ e $2:1$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 10:1$ e $20:1$ para os níveis baixos e altos; $DQO_0 = 1000 \text{ mgO}_2/\text{L}$; $pH = 3.5$; $t=1h$; 150 rpm	90
Tabela 6.1 – Resultados dos coeficientes de correlação do estudo cinético por Fenton de misturas biodiesel/diesel para reação de 1^a ordem de reação	106
Tabela 6.2 - Valores das constantes experimentais e coeficiente de correlação da cinética de pseudo-segunda ordem para misturas diesel/biodiesel. Condições experimentais $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1:1$ exceto para B100. $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:0,4:0,4$ para B100.	107

Tabela 6.3 - Valores das constantes experimentais e coeficiente de correlação da cinética do modelo proposto por Chan & Chu (2003) para misturas diesel/biodiesel. Condições experimentais $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1:1$ exceto para B100. $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:0,4:0,4$ para B100.	109
Tabela 6.4–Resumo do tratamento estatístico do monitoramento do COT das amostras de B5 e B75.....	111
Tabela 6.5 - Resultados da DBO, DQO e DBO/DQO de amostras sem e com tratamento prévio por Fenton. Condições operacionais: $DQO:[H_2O_2]:[Fe] = 1:2:2$..	111
Tabela 7.1 - Resultados do estudo cinético por foto-Fenton: constantes cinéticas para reação de 2ª ordem e coeficientes de correlação.	123
Tabela 7.2 - Resultados do estudo cinético por foto-Fenton: constantes cinéticas para modelo proposto por Chan & Chu (2003) e coeficiente de correlação.....	124

Capítulo - I

Introdução

1 INTRODUÇÃO

A contaminação por hidrocarbonetos de petróleo tem-se tornado uma das grandes preocupações ambientais, uma vez que este tipo de substância xenobiótica interfere no ecossistema da área afetada, poluindo solo, ar, fauna, vegetação, águas superficiais e subterrâneas (PEREIRA *et al.*, 2009).

Episódios de contaminação envolvendo hidrocarbonetos de petróleo são relatados com bastante frequência, principalmente em função dos também frequentes acidentes envolvendo transporte e estocagem de combustíveis. Nos Estados Unidos, por exemplo, estima-se que 35% dos tanques de armazenamento subterrâneos de gasolina e diesel apresentam problemas de vazamento (TIBURTIUS *et al.*, 2009). A contaminação do solo pode atingir as águas subterrâneas, incluindo reservas já em uso como fontes de abastecimento para consumo humano (PEREIRA *et al.*, 2009; MATER *et al.*, 2007).

Há um crescente interesse por fontes alternativas de energia para substituição do petróleo, que é sabidamente uma fonte limitada e com previsão de esgotamento futuro, e uma das maiores causas de problemas ambientais. A possibilidade de emprego do biodiesel em motores do ciclo diesel é bastante atrativa por tratar-se de uma fonte renovável de energia e contribuir para a mitigação das emissões de CO₂, além de apresentar uma maior biodegradabilidade e baixo potencial tóxico (TORRES *et al.*, 2006; PRATES *et al.*, 2007; LAPINSKIENÉ *et al.*, 2006; PASQUALINO *et al.*, 2006). No cenário brasileiro, o seu uso também está relacionado com a redução da dependência de importação deste combustível.

Diversos países no mundo, como Alemanha, França e Estados Unidos já possuem programas bem desenvolvidos para a produção e uso do biodiesel. No Brasil, foi lançado em dezembro de 2004 o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), introduzindo esse combustível na matriz energética brasileira. Em 13 de janeiro de 2005, foi sancionada a Lei 11.097, que permitiu a mistura de 2% de biodiesel ao diesel e estipulou prazo de três anos para a mistura se tornar obrigatória (TORRES *et al.*, 2006; PRATES *et al.*, 2007). Em março de 2008, o Conselho Nacional de Política Energética, publicou no diário oficial da união a Resolução nº 2/2008, que estabeleceu o aumento de 2 % para 3% no percentual de mistura obrigatória de biodiesel ao óleo diesel. Em 2013, oito anos após a promulgação da lei, havia

previsão legal deste percentual obrigatório de mistura alcançar 5%, porém este valor foi antecipado em três anos.

Mesmo com as vantagens conhecidas de emprego do biodiesel como combustível, para uma avaliação mais precisa de seus benefícios ambientais, é necessário levar em consideração todo o seu ciclo de vida, envolvendo o cultivo das oleaginosas, o processo produtivo do óleo e do biodiesel, e o seu armazenamento, transporte e consumo (PRATES *et al.*, 2007; DEMELLO *et al.*, 2007).

Leme *et al.* (2012) observaram efeitos genotóxicos, mutagênicos e citotóxicos em águas contaminadas com biodiesel e suas misturas com diesel. Estudos realizados com vazamentos de misturas de biodiesel e diesel no mar (DEMELLO *et al.*, 2007), mostraram que a presença dos óleos vegetais aumentou a dissolução e dispersão dos hidrocarbonetos do petróleo, em virtude da semelhança estrutural dos óleos vegetais com agentes tensoativos, agravando os impactos de contaminação em organismos aquáticos e bentônicos. Entretanto, o efeito da adição do biodiesel sobre a biodegradabilidade das misturas diesel/biodiesel não é bem estabelecido. Pasqualino *et al.* (2006) e Zhang *et al.* (1998) indicaram efeito sinérgico positivo da adição do biodiesel ao diesel, pois os microrganismos utilizam os ácidos graxos que compõem o biodiesel como fonte de energia para promover a degradação do diesel. Para frações contendo porções menores de biodiesel, o efeito sinérgico foi pouco significativo. DeMello *et al.* (2007) apresentaram resultados divergentes, mostrando que a biodegradabilidade das misturas não seria favorecida pela presença do biodiesel. Conforme estes últimos estudos, as áreas poluídas com as misturas de biodiesel/diesel ou com diesel puro praticamente não apresentam diferenças quanto aos compostos presentes. Owsianiak *et al.* (2009) relataram que a biodegradação da mistura com 10% de biodiesel foi menor do que para o combustível diesel de petróleo.

Portanto, é importante que sejam obtidos dados sobre técnicas alternativas ao processo biológico, cujas informações poderão ser utilizadas em trabalhos de descontaminação de águas e solos, em dimensionamento correto de reatores ou planejamento das etapas para remediações *in-situ* (no local da contaminação) ou *on site* ou *ex situ* (fora do local da contaminação).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm merecido destaque na remediação das áreas contaminadas, devido a sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos.

Têm se mostrado como uma alternativa no tratamento de águas residuárias e solos contaminados utilizando reações de oxidação iniciadas por radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (GALVÃO *et al.*, 2006; ROBINSON *et al.*, 2001; TEIXEIRA *et al.*, 2005; CANIZARES *et al.*, 2007; HAMEED & LEE, 2009; MATER *et al.*, 2007; SUN *et al.*, 2007; TIBURTIUS *et al.*, 2009; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Dentre os POAs, o processo Fenton tem recebido grande interesse por ser uma poderosa fonte de radicais. Esse processo consiste na reação entre as substâncias orgânicas com os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), gerados a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de íons ferrosos, convertendo grande variedade de poluentes em produtos menos agressivos ou biodegradáveis a um custo relativamente baixo dos reagentes utilizados (SU *et al.*, 2011; ALOUI *et al.*, 2009; MORAIS & ZAMORA, 2005; SILVA *et al.*, 2005; DENG & ENGLEHARDT, 2006). No sistema foto-Fenton, a luz ultravioleta aumenta a eficiência do processo devido à maior velocidade de produção de radicais hidroxila nos processos fotoquímicos e à reciclagem mais rápida do Fe^{2+} (SUN *et al.*, 2008). Uma das grandes vantagens dos processos envolvendo reações de Fenton frente a processos convencionais é a possibilidade de aplicação *in situ*, que é restrita a poucos processos de tratamento (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Entretanto, como o processo Fenton emprega altas concentrações de H_2O_2 , é recomendado que seja utilizado como um pré-tratamento em relação ao processo biológico. No processo combinado utiliza-se uma concentração menor de H_2O_2 na etapa do processo Fenton, permitindo uma melhor eficiência do processo biológico em etapa posterior, através da redução da toxicidade de águas residuais e do aumento da biodegradabilidade (MATER *et al.*, 2007; MANDAL *et al.*, 2010).

Apesar de já terem sido apresentadas pesquisas sobre os impactos de misturas de óleos diesel e biodiesel nos corpos hídricos (LEME *et al.*, 2012; DEMELLO *et al.*, 2007; OWSIANIAK *et al.*, 2009; HOLLEBONE *et al.*, 2008), a literatura carece de estudos relacionados com tratamentos de misturas de diesel e biodiesel alternativos ao biológico, tais como, utilização de processos Fenton ou foto-Fenton. Além disso, não é apresentada uma avaliação da biodegradabilidade das misturas, antes e após seu tratamento com Fenton ou foto-Fenton. Ademais, embora haja registros na literatura de obtenção de constantes cinéticas para vários substratos orgânicos submetidos a tratamento por Fenton e foto-Fenton (PONTES *et al.*, 2010; KAMARUDDIN *et al.*, 2011; EMANI *et al.*, 2010; RIOJA, 2010; ELMOLLA & CHAUDHURI, 2010; DEVI *et al.*,

2011; SUN *et al.*, 2007; SUN *et al.*, 2009; HE & LEI, 2004; BADAWEY *et al.*, 2006), não foram verificados estudos empregando diesel ou biodiesel ou suas misturas.

Na presente pesquisa, foi estudada a aplicação do processo Fenton e foto-Fenton em águas contaminadas com misturas de diesel e biodiesel em diferentes proporções. Este estudo está detalhado nos próximos capítulos da seguinte forma:

- a) Capítulo 2 – Definição dos objetivos do trabalho ;
- b) Capítulo 3 - Revisão da Literatura onde foram expostas e analisadas as questões teóricas pertinentes ao assunto, iniciando-se com trabalhos que avaliam a biodegradabilidade do diesel e suas misturas com biodiesel em sistemas aquáticos aeróbios, seguidos pelas alternativas de tratamento dessas misturas por processo oxidativo avançado.
- c) Capítulo 4 - Definição das metodologias propostas para realização de experimentos com misturas de diesel e biodiesel, utilizando-se as frações extremas destes compostos, ou seja, amostras contendo 100% de biodiesel ou 100% de diesel.
- d) Capítulo 5 – Definição das condições operacionais dos processos Fenton e foto-Fenton, utilizando-se testes preliminares e planejamento fatorial, empregando amostras contendo 100% de biodiesel ou 100% de diesel.
- e) Capítulo 6 - Estudo detalhado sobre degradação de várias frações de misturas biodiesel e diesel utilizando-se processo Fenton e avaliação da fração biodegradável empregando o método *Zahn-Wellens* (OECD, 1992). Foram obtidos dados sobre a eficiência do processo Fenton, comparação da fração material biodegradável antes e após tratamento por Fenton, além da obtenção de taxas de oxidação e constantes cinéticas.
- f) Capítulo 7 – Aplicação do processo foto-Fenton na degradação de misturas de biodiesel e diesel, obtenção de dados sobre a eficiência do processo, de taxas de oxidação e constantes cinéticas.
- g) Capítulo 8 – Comparação da oxidação de misturas biodiesel/diesel com 5% e 50% de diesel pelos processos de radiação ultravioleta, radiação ultravioleta combinada com peróxido de hidrogênio, Fenton e foto-Fenton.

Capítulo - II

Objetivos

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Estudar a viabilidade técnica da aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton para degradar hidrocarbonetos contidos em águas contaminadas com misturas de diesel e biodiesel em diferentes proporções.

2.2 Objetivos Específicos

- Analisar a solubilidade em água de diferentes óleos diesel e biodiesel possibilitando o estabelecimento de um protocolo para preparo de amostras em ensaios de degradabilidade biológica e química;
- Comparar a biodegradabilidade aeróbia de misturas diesel e biodiesel utilizando soluções filtradas e não filtradas para avaliar o método do teste de degradabilidade;
- Definir condições metodológicas ótimas para o design experimental para os processos Fenton e foto-Fenton;
- Avaliar a degradação química de misturas de diesel e biodiesel em água, utilizando os processos Fenton e foto-Fenton;
- Realizar um estudo cinético da degradação química de misturas diesel e biodiesel e determinar as constantes cinéticas;
- Avaliar a biodegradabilidade aeróbia de misturas diesel e biodiesel e comparar a fração biodegradável antes e após tratamento por Fenton;
- Comparar a oxidação de soluções contaminadas com misturas diesel e biodiesel pelos processos UV, UV/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton.

Capítulo - III

Revisão da Literatura

3 REVISÃO DA LITERATURA

A revisão bibliográfica concentrou-se na busca por trabalhos que abordassem a biodegradabilidade do diesel e suas misturas com biodiesel em sistemas aquáticos aeróbios, com a perspectiva de avaliar o impacto ambiental causado por esses combustíveis no referido ambiente. Além disso, foram contextualizadas as principais técnicas físico-químicas de tratamento de efluente por processo oxidativo avançado, fazendo-se uma pesquisa na literatura sobre a avaliação da eficiência do tratamento através de processo oxidativo, enfatizando o tratamento de águas contaminadas por diesel e suas misturas com o biodiesel devido ao tema de estudo nesta pesquisa. Também foram abordados os princípios básicos do estudo cinético de reação.

3.1 Biodiesel

O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres de ácidos graxos de cadeia longa (monoésteres alquílicos), derivado de fontes renováveis como óleos vegetais ou gorduras animais, obtido através de um processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos (MOTA *et al.*, 2009; RINALDI *et al.*, 2007).

Os ésteres de ácidos graxos são compostos de baixa complexidade estrutural, predominantemente de oito diferentes ácidos graxos (C₁₆₋₁₈) metil ou etil esterificados, incluindo oleato, palmitato, estearato, linoleato, ricinoleato, miristato, laureato e linolenato (VIEIRA *et al.*, 2006; TORRES *et al.*, 2006). Na Tabela 3.1, estão apresentados os ésteres etílicos que compõem o biodiesel de soja pesquisado por Ferrari *et al.* (2005). A Tabela 3.2 traz a distribuição de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras apresentados por Rinaldi *et al.* (2007).

Tabela 3.1- Composição média de ésteres etílicos de ácidos gráxos do biodiesel de soja.
Fonte adaptada: Ferrari *et al.* (2005)

Nº de Carbonos	Ácido Graxo	Concentração (%)
C16:0	Palmítico	11,29
C18:0	Esteárico	3,54
C18:1	Oléico	22,45
C18:2	Linoleico	54,62
C18:3	Linolênico	8,11

Tabela 3.2 – Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras.
Fonte adaptada: Rinaldi *et al.* (2007)

Óleo ou Gordura	Composição em ácidos graxos (% em massa)						
	Láurico C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Mirístico C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Palmítico C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Esteárico C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Oléico C ₁₈ H ₃₂ O ₂	Linoléico C ₁₈ H ₃₀ O ₂	Linolênico C ₁₈ H ₂₈ O ₂
Algodão	-	1,5	22	5	19	50	-
Amendoim	-	0,5	6,0-11,4	3,0-6,0	42,3-61	13-33,5	-
Babaçu	44-45	15-16,5	5,8-8,5	2,5-5,5	12-16	1,4-2,8	-
Coco	44-51	13-18,5	7,5-11	1-3	5-8,2	1-2,6	-
Dendê	-	0,6-2,4	32-45	4,0-6,3	38-53	6-12	-
Girassol	-	-	3,6-6,5-45	1,3-3	14-53	44-68	-
Soja	-	-	2,3-11	2,4-6	23,5-31	49-51,5	2-10,5
Sebo	-	3-6	25-37	14-29	26-50	1-25	-

3.1.1 Processo de Produção

Os óleos vegetais, constituídos predominantemente de substâncias como triglicerídeos (também chamadas de triacilgliceróis ou triacilglicerídeos), aparecem como uma alternativa para substituição ao óleo diesel em motores de ignição por compressão, sendo o seu uso

testado já em fins do século XIX, produzindo resultados satisfatórios no próprio motor diesel (RINALDI *et al.*, 2007).

Foi constatado, porém, que a aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é limitada por algumas propriedades físicas dos mesmos, principalmente sua alta viscosidade, sua baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, que implicam em alguns problemas nos motores, bem como em combustão incompleta. Assim, visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol. Entre essas alternativas, a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção, visto que o processo é relativamente simples, promovendo a obtenção de um combustível, denominado biodiesel, cujas propriedades são similares as do óleo diesel (FERRARI *et al.*, 2005; MARQUES *et al.*, 2010).

A reação de transesterificação (uma reação orgânica na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos) é conduzida na presença de metanol ou etanol e um catalisador adequado produzindo o éster e um sub-produto, o glicerol. O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicérides e diglicérides são os intermediários. A reação de transesterificação está descrita na Figura 3.1 e o processo resumido de obtenção de biodiesel está ilustrado na Figura 3.2.

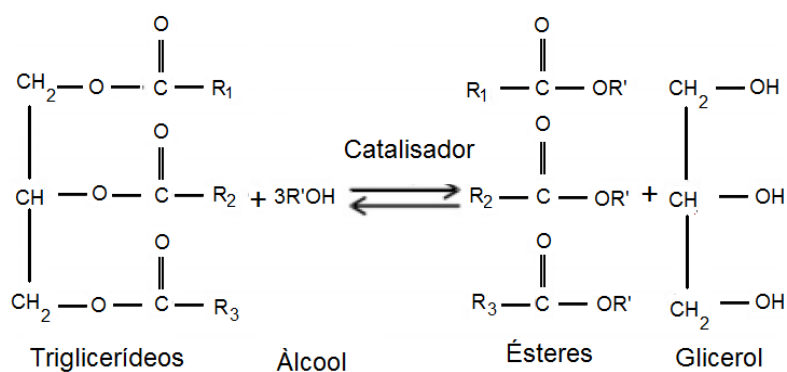


Figura 3.1-Reação de transesterificação

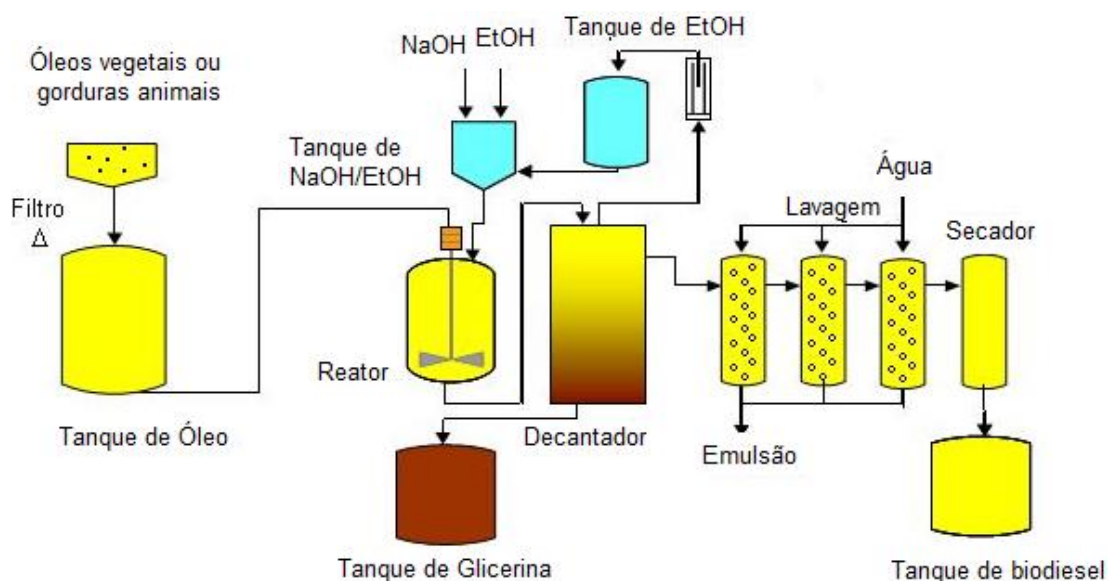


Figura 3.2- Processo de Obtenção de Biodiesel a partir da transesterificação etílica
 * Fonte: CHRISTOFF (2006)

A maior parte do biodiesel atualmente produzido no mundo deriva do óleo de soja, utilizando metanol e catalisador alcalino, porém, todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos, podem ser transformados em biodiesel.

Dentre as matérias-primas para produção do biodiesel incluem-se os óleos de palma, soja, algodão e mamona, além dos óleos de menor produção como o de babaçu.

3.1.2 Características Físico-Químicas

Em virtude da presença de ligações de ésteres, o biodiesel apresenta uma maior polaridade que o diesel e portanto, afinidade em se ligar com a água (SHAH *et al.*, 2010).

Como suas moléculas não formam ligações de hidrogênio entre si (nenhum dos dois átomos de oxigênio de sua estrutura estão ligados a átomos de hidrogênio), seus pontos de fusão e ebulição são mais baixos que os dos álcoois e dos ácidos carboxílicos de massa molecular aproximada.

Existe uma diferença entre a solubilidade dos diferentes tipos de biodiesel e este fato pode ser atribuído aos diferentes tipos de ácidos graxos que participam da composição da mistura, bem como da forma como seus átomos de oxigênio estão ligados, sendo estes os responsáveis pelas fracas forças dipolo-dipolo que aparecem na solubilização em água (SHAH *et al.*, 2010).

3.2 Diesel

O óleo diesel contém de 2000 a 4000 hidrocarbonetos, apresentando portanto uma composição extremamente complexa, sendo indicada somente em termos gerais (MARIANO *et al.*, 2008). Trata-se de uma mistura de compostos de cadeias lineares, ramificadas, cicloalcanos e compostos aromáticos, obtidos na fração intermediária dos destilados do petróleo durante o processo de separação (GALLEGO *et al.*, 2001).

Os perfis cromatográficos de um diesel comercial, geralmente apresentam uma resolução satisfatória para todos os n-alcanos e alguns isoprenoides, como pristano (2,6,10,14-tetrametilpentadecano) e fitano (2,6,10,14-tetrametilhexadecano). Entretanto, a maior parte da fração do diesel não é caracterizada em virtude de grande parte de componentes que não podem ser “resolvidos” aparecerem no cromatograma como uma elevação, chamados de mistura complexa não resolvida (MCNR), que incluem alcanos ramificados e cíclicos. Os hidrocarbonetos resolvidos são denominados de hidrocarbonetos totais resolvidos (HTR) (MARIANO, 2006).

Na Tabela 3.3, estão listadas as concentrações de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), HTR e MCNR no diesel comercial intemperizado (diesel proveniente de um vazamento), estudados por Mariano (2006). Mais adiante, neste capítulo, no item 3.4.2, serão analisadas mais detalhadamente as características dos diesel comercial e intemperizado.

3.2.1 Características Físico-Químicas

Os hidrocarbonetos são substâncias que apresentam características apolares (hidrófobos), ou seja, não apresentam atração pela água. O diesel é composto por hidrocarbonetos contendo 10 a 12 carbonos e, devido ao maior peso molecular, seus componentes são menos voláteis. Os hidrocarbonetos mono aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos - os BTEX) e os policíclicos aromáticos (HPA) de baixo peso molecular (naftaleno) apresentam uma maior solubilidade na água, aumentando o risco de contaminação. As proporções de BTEX e HPA presentes no diesel são geralmente baixas (FORTE *et al.*, 2007; LEMOS *et al.*, 2009).

Tabela 3.3 - Concentração de HTP em óleo diesel comercial e intemperizado
*Fonte adaptada: Mariano (2006)

Hidrocarboneto total de petróleo	Diesel Comercial	Diesel Intemperizado
	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	
C10	<LD	<LD
C11	<LD	<LD
C12	<LD	<LD
C13	21703,5	<LD
C14	21654,5	<LD
C15	29535,5	<LD
C16	25213,5	<LD
C17	20737,7	<LD
pristano	26873,2	37916,4
C18	<LD	<LD
fitano	<LD	18833,5
C19	<LD	<LD
C20	<LD	<LD
C21	<LD	<LD
C22	<LD	<LD
C23	<LD	<LD
C24	<LD	<LD
C25	<LD	<LD
C26	<LD	<LD
C27	<LD	<LD
C28	<LD	<LD
C29	<LD	<LD
C30	<LD	<LD
C31	<LD	<LD
C32	<LD	<LD
C33	<LD	<LD
C34	<LD	<LD
C35	<LD	<LD
C36	<LD	<LD
HTR	592987,1	424207,6
MCNR	2601550,3	2900513,6
(Total HTP)	3194537,4	3324721,2

Possuem baixos pontos de fusão e ebulição em comparação a compostos polares. Suas moléculas tendem a ficar mais distante entre si, o que implica em menos moléculas por unidade de volume, portanto ocasionando baixa densidade.

Comparando hidrocarbonetos de uma mesma classe, observa-se que os pontos de fusão e ebulição aumentam com o aumento da massa molecular do composto. A reatividade é baixa nos alcanos e média nos alquenos e alquinos (BENTO, 2005).

Nicodem *et al.* (1997) verificaram que irradiações de filmes de óleos combustíveis, tanto pela iluminação solar como artificial, provocam um aumento de aproximadamente 10 vezes na solubilidade do óleo em água. O aumento da solubilidade se deve à formação de intermediários polares, incluindo cetonas, alcoóis, fenóis, aldeídos e ácidos carboxílicos.

3.3 Misturas Biodiesel e Diesel

As misturas de biodiesel e óleo diesel são designadas pela abreviação BX, onde X é a porcentagem de biodiesel adicionada à mistura (FERRARI *et al.*, 2004).

O biodiesel registrado na “Environment Protection Agency – EPA – USA” como combustível e como aditivo para combustíveis, pode ser usado puro a 100% (B100), em misturas diversas com o diesel de petróleo (B20), ou numa proporção baixa como aditivo de 1 a 5%.

As propriedades físico-químicas do biodiesel (viscosidade, densidade) são similares às do diesel, podendo totalmente ou parcialmente substituir o combustível fóssil (PASQUALINO *et al.*, 2006).

Conforme já relatado, a transesterificação de um óleo com monoálcoois (alcoolise), especificamente metanol ou etanol, promove a quebra da molécula dos triglicerídeos, gerando mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes, liberando glicerina como co-produto. A massa molar desses monoésteres é próximo ao do diesel (FERRARI *et al.*, 2004).

A similaridade encontrada nos pesos moleculares estende-se às propriedades físico-químicas, o que incentivou o teste dos ésteres de ácidos graxos como melhor sucedâneo ao diesel que os óleos vegetais "*in natura*".

Estudos realizados com vazamentos de misturas de biodiesel e diesel no mar (DEMELLO *et al.*, 2007), mostraram que a presença de óleos vegetais aumentou a dissolução e a dispersão dos hidrocarbonetos do petróleo, em virtude da semelhança estrutural dos óleos vegetais com agentes tensoativos. Como resultado, pequenas gotículas se mantiveram por mais tempo na

água antes de formarem novamente grandes glóbulos, agravando o impacto ecológico provocado pelos hidrocarbonetos de petróleo, uma vez que este comportamento contribuiu para a dispersão dos hidrocarbonetos. Owsianiak *et al.* (2009) também observaram que as misturas diesel/biodiesel, ao entrarem em contato com a água tendem a formaremulsões estáveis. Observaram que emproporções de até 30% de biodiesel,as propriedades emulsionantes aumentaram de acordo com a quantidade de biodiesel; em proporções mais elevadasnão se manifestou um acréscimo no efeito. Para o diesel, 10 minutos em contato com a água foi o suficiente para quebrar a emulsão ainda recém-formada devido a coalescência das gotículas dispersas.

Hollebone *et al.* (2008) verificaram que as dispersões formadas com as misturas de B5 (5%) e B10 (10%)foram semelhantes às observadas para o diesel. Somente relatam formação de “misturas opacas de branco de leite” para misturas superiores a 20% de biodiesel.

Shahet *al.* (2010) verificaram que a capacidade do B2 (2%) em se solubilizar em água é menor que o Diesel puro nas mesmas condições. Os estudos demonstram que a presença do biodiesel no diesel reduz a afinidade deste último pela água, o que indica que o biodiesel e diesel apresentaram uma maior afinidade entre si do que pela água. Esta pesquisa contraria o trabalho realizado por DEMELLO *et al.* (2007) onde mostrou que a presença de óleos vegetais aumentou a dissolução e a dispersão dos hidrocarbonetos do petróleo. Hollebone *et al.*notaram uma variação na solubilidade de óleos vegetais provenientes da mesma materia prima, observando-se em alguns casos, solubilidade inferior do óleo vegetal em relação ao óleo diesel.

3.4 Biodegradabilidade

A biodegradação é o processo mais importante da atenuação natural, porque reduz a massa dos contaminantes e, geralmente, transforma os contaminantes tóxicos em subprodutos não-tóxicos, minimizando os riscos à saúde pública e ao meio ambiente.

Uma substância ou composto é biodegradável quando for susceptível à decomposição pela ação dos microrganismos. Os microrganismos podem usar estes compostos como fonte de energia ou de carbono. A biodegradabilidade dos compostos é influenciada por diversos fatores, dos quais os mais relevantes são: a estrutura (que determina a solubilidade, volatilidade e acessibilidade de sítios ativos) e a concentração da substância (determina a

toxicidade da substância aos microrganismos); a fonte e a quantidade de microrganismos (alguns estão aptos a degradar os compostos, outros precisam desenvolver mecanismos enzimáticos; culturas mistas têm maior potencial de degradação do que microrganismos de uma única espécie); condições físico-químicas (pH, temperatura, quantidade de oxigênio presente, quantidade de luz recebida); fatores como esses determinam o comportamento tanto dos compostos quanto dos microrganismos (AMARAL, 2007; PAGGA, 1997).

Os compostos recalcitrantes ou biorefratários são aqueles que resistem à biodegradação e tendem a persistir e se acumular no ambiente. Tais materiais não são necessariamente tóxicos aos microrganismos, mas simplesmente são resistentes ao ataque metabólico. Entretanto alguns compostos considerados refratários podem ser degradados por microrganismos que foram submetidos à aclimação.

A biodegradabilidade aeróbia pode ser definida como a oxidação biologicamente catalisada dos compostos, formando CO₂, água, óxidos ou sais minerais de outros elementos originalmente presentes no composto e/ou produtos associados ao próprio processo metabólico dos microrganismos. Se o composto for completamente mineralizado, o resultado final será a completa oxidação a CO₂, H₂O e sais minerais.

3.4.1 Biodegradabilidade do Biodiesel

O biodiesel consiste de um produto natural de ácidos graxos, que apresenta uma configuração vantajosa no que se diz respeito a sua degradabilidade biológica, pois sua estrutura molecular é favorável ao ataque enzimático que utilizará o biodiesel como substrato para crescimento. Apresenta cadeias de hidrocarbonetos na forma de éster com dois átomos de oxigênio ligados a dois radicais orgânicos que o faz ser biologicamente ativo (ZHANG *et al.*, 1998). Portanto, o biodiesel é considerado um composto biodegradável, sendo susceptível à decomposição pela ação dos microrganismos, que usam o biocombustível como fonte de energia ou de carbono.

Entretanto, é importante relatar que existem alguns estudos realizados com vazamentos de óleos vegetais no mar, que mostraram que as reações iniciadas nas ligações duplas dos ácidos graxos de óleos vegetais se polimerizaram e se tornaram menos susceptíveis às bactérias mesmo sendo estimuladas com nutrientes (DEMELLO *et al.*, 2007). Já em estudos realizados por Soares *et al.* (2009), o B0 apresentou uma maior biodegradabilidade que o B100. Este fato foi atribuído à presença de um antioxidante, terc-butil-hidroquinona (TBHQ), que foi

adicionado ao biodiesel a fim de prolongar seu tempo de armazenamento. Os antioxidantes são um pré-requisito para assegurar a estabilidade do óleo, além de também apresentarem propriedades antimicrobianas.

Lapinskiené *et al.* (2006) estudaram a toxicidade do biodiesel aos microrganismos através da análise da respiração e atividade das dehidrogenases dos microrganismos em solos aerados. Os resultados demonstraram que o biodiesel apresenta propriedades tóxicas aos microrganismos a concentrações no solo acima de 12% (p/p).

Leme *et al.* (2012) observaram efeitos mutagênicos e genotóxicos (alterações na estrutura do DNA) em testes realizados com frações solúveis de biodiesel, utilizando ensaios de pré-incubação de *Salmonella* / microssoma *in vitro*. Este resultado foi atribuído à presença de poluentes do biodiesel derivados da fonte de matéria-prima utilizada em sua cadeia produtiva.

As prováveis rotas para degradação do biodiesel são descritas como: 1) clivagem do metil éster por uma esterase, produzindo ácido graxo e o álcool associado e 2) quebra do ácido graxo pelo Ciclo de Krebs, metabolismo respiratório ou incorporação direta nos lipídeos celulares (VIEIRA *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 1998; BUCKER, 2009).

3.4.2 Biodegradabilidade do Diesel

Diferentemente do biodiesel, o diesel consiste de uma grande quantidade de alcanos e alquenos sem um oxigênio ligado, que são recalcitrantes ao ataque biológico (MARIANO, 2006). Comparando a concentração dos hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) do óleo diesel comercial com o óleo diesel intemperizado (Tabela 3.3), presente na água subterrânea de um determinado posto de combustíveis pesquisado por Mariano (2006), observa-se que este último diesel não apresenta n-alcanos detectáveis e tem uma alta abundância dos recalcitrantes pristano e fitano, indicando que ocorreu degradabilidade dos compostos facilmente degradáveis no diesel intemperizado. Além disso, as frações HTR e MCNR, são respectivamente, menor e maior no óleo intemperizado, o que é outro indicativo de biodegradação.

Os resultados de testes de toxicidade apresentados por Lapinskiené *et al.* (2006) indicaram que o diesel tem propriedades tóxicas em concentrações no solo acima de 3% (p/p). Também constataram que no diesel existem compostos que são resistentes à oxidação microbiológica e estes compostos são utilizados para a síntese de materiais húmicos.

Leme *et al.* (2012) observaram efeitos citotóxicos (capacidade que as células têm de destruir outras células) em estudos realizados com B0 e B5, que foram relacionados com os contaminantes do diesel, mais especificamente, pela presença dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Os hidrocarbonetos tais como benzeno, tolueno, etil-benzeno, e xileno são caracterizados pela sua alta pressão de vapor e solubilidade em água. O benzeno e tolueno dissolvem-se preferencialmente nas águas subterrâneas se comparados com o etil-benzeno e xileno, que possuem uma menor solubilidade e são mais resistentes à degradabilidade biológica.

Os hidrocarbonetos poliaromáticos são compostos semi-voláteis que apresentam baixa solubilidade e características recalcitrantes, podendo permanecer por longos períodos no ambiente.

Estudos mostram que o mecanismo inicial de ataque à degradação de alcanos é mono-terminal. A principal rota apresentada para a oxidação dos alcanos consiste da oxidação inicial do grupo CH_2 a grupos carboxílicos, seguida por uma oxidação da cadeia alifática.

Conforme já mencionado anteriormente, além dos alcanos e alquenos, o diesel também contém hidrocarbonetos cíclicos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e alquil-benzenos, como também seus derivados tais como tolueno, xilenos, além de outros. Alquil-benzenos são muito tóxicos aos microrganismos, enquanto benzeno é muito estável e, portanto, é necessária muita energia para que os microrganismos quebrem o anel aromático (ZHANG *et al.*, 1998).

3.4.3 Biodegradabilidade de misturas Biodiesel/Diesel

DeMello *et al.* (2007) investigaram a biodegradabilidade aeróbia de misturas diesel/biodiesel com 0% (B0), 8% (B8), 25% (B25) e 100% (B100) de biodiesel em água do mar utilizando o método “*Die-Away*” – método de biodegradabilidade imediata onde é monitorada indiretamente a depleção do substrato através da redução do COD (Carbono orgânico dissolvido). As análises foram realizadas utilizando-se cromatografia gasosa com detector de ionização de chamas (CG-FID) e cromatografia gasosa bidimensional abrangente (CG×CG). O estudo, que foi realizado durante 53 dias, mostrou que áreas contaminadas com misturas de biodiesel/diesel apresentaram uma maior degradabilidade do que áreas contaminadas com diesel somente na primeira semana de teste. Entretanto, após determinado período de tempo

(cerca de 10 dias), verificou-se que as áreas poluídas com misturas de biodiesel/diesel e diesel praticamente não apresentavam diferenças entre si, no que diz respeito aos compostos presentes nas respectivas regiões.

Para tal pesquisa, foi realizada análise da evolução temporal de cromatogramas obtidos para diversas frações dos combustíveis diesel e biodiesel. A partir da análise dos cromatogramas constatou-se que os ésteres metílicos de ácidos graxos, que compõem o biodiesel, e os alcanos existentes no diesel se degradaram mais rapidamente que os outros componentes do diesel, desaparecendo logo nos primeiros 10 dias de experiência. A degradabilidade dos outros componentes do diesel, ou seja, dos alcanos ramificados e mistura complexa não resolvida, não seria favorecida pela presença do biodiesel nas misturas, fato este demonstrado pelos cromatogramas semelhantes obtidos nos testes com diesel puro e misturas. Este resultado foi muito bem apresentado através da realização de uma análise detalhada dos cromatogramas do B25 e B0, que mostraram registros gráficos muito parecidos no décimo dia de teste, com surgimento de picos referentes a alcanos ramificados e mistura complexa não resolvida, sendo que, o cromatograma do B25 mostrou pequenos picos adicionais, atribuídos aos ésteres metílicos de ácidos graxos. Os resultados revelam que os ésteres metílicos de ácidos graxos e alcanos se degradaram primeiramente. Posteriormente todos os outros componentes do combustível fóssil, que não são afetados pela presença dos ésteres metílicos na solução inicial, são degradados.

Pasqualino *et al.* (2006) realizaram testes com as misturas B5, B12,5, B20, B25, B37,5, B50, B62,5, B75, B87,5 e B100 em meios aquáticos aeróbios. A decomposição dos combustíveis (diesel e biodiesel) foi determinada através de método respirométrico. De maneira semelhante ao método utilizado pelo DeMello *et al.* (2007), a biodegradabilidade foi monitorada acompanhando a depleção indireta do substrato, entretanto, ao invés de se analisar a redução do COD, foi analisada a produção de CO₂ ao longo da reação.

Segundo esse trabalho, o biodiesel puro atingiu uma biodegradabilidade de aproximadamente 100%, enquanto do diesel foi de aproximadamente 50% em 20 dias de testes. Diferentemente do trabalho apresentado por DeMello *et al.* (2007), Pasqualino *et al.* (2006) mostraram que a biodegradabilidade do diesel teve uma melhoria quando o biodiesel foi introduzido, mostrando que existe um efeito sinérgico positivo, alcançando um valor de 90 % de biodecomposição para a mistura B62,5 em 20 dias de teste. Entretanto, para frações contendo porções menores de biodiesel, o efeito sinérgico foi pouco significativo.

Zhanget *al.* (1998) testaram a biodegradabilidade de vários tipos de biodiesel puro, diesel puro e misturas de biodiesel/diesel (B20, B50 e B80) em um sistema aquático aeróbio. A biodegradabilidade foi avaliada através do método de evolução de CO₂ e cromatografia gasosa durante 28 dias. Os resultados demonstraram que todos os tipos de biodiesel puro são prontamente biodegradáveis, isto é, sofrem uma biodegradabilidade rápida e completa em ambientes aquáticos aeróbios. Observou-se que obiodiesel promoveu e aumentou a biodegradabilidade do diesel, constatando-se que quanto mais biodiesel estava presente na mistura biodiesel/diesel, maior a taxa de degradação. Comparando a degradabilidade do diesel e das misturas de diesel, concluiu-se que na presença dos ésteres, os microrganismos utilizam os ácidos graxos como fonte de energia para promover a degradação do diesel e atacam os ácidos graxos do biodiesel e as cadeias alifáticas do diesel ao mesmo tempo, ao invés de favorecer somente os ácidos graxos.

Estudos realizados por Owsianiak *et al.* (2009) mostraram que houve um aumento de 26% na eficiência de biodegradação quando a fonte de carbono foi mudada de combustível diesel puro para biodiesel puro. O consórcio microbiano utilizado ao longo deste estudo foi isolado a partir de um local contaminado com petróleo bruto. Adição de biodiesel em quantidade de 10% provocou uma diminuição de 10% em biodegradação da mistura de combustível. Apenas para as concentrações de biodiesel superior a 30% pode ser observado um aumento na eficiência global de biodegradação, em comparação com o resultado para o diesel de petróleo. Entretanto, segundo Owsianiak *et al.* (2009) o fato do biodiesel presente até 50% na mistura não influenciar a biodegradação de qualquer fração de hidrocarbonetos pode estar relacionado à especificação de microrganismos e sua capacidade intrínseca de degradação de hidrocarbonetos de petróleo.

Mariano *et al.* (2008) avaliaram a biodegradabilidade de águas e solos contaminados com B0, B100 e misturas com diferentes proporções de biodiesel (2%, 5% e 20%) utilizando o método respirométrico (medição da produção CO₂) durante 120 dias. Os resultados mostraram que, apesar do biodiesel ser mais facilmente degradável do que o óleo diesel, apenas a mistura com maior concentração de biodiesel teve uma melhoria significativa da biodegradabilidade comparada com a do diesel. Não se verificou uma melhoria da biodegradabilidade do óleo diesel por meio de cometabolismo ao se adicionar biodiesel.

Comparando os trabalhos, observou-se que DeMello *et al.* (2007) realizaram um estudo muito detalhado, no qual fizeram um acompanhamento da degradação e identificação dos

componentes remanescentes no substrato não degradado ao longo de 53 dias utilizando não somente a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, mas também a cromatografia gasosa bidimensional abrangente. A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas com monitoramento seletivo de íons permite a identificação dos ésteres na mistura biodiesel/diesel, porém sua quantificação na mistura fica prejudicada pela coeluição com os hidrocarbonetos do diesel. Já a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) é uma técnica que permite a separação dos picos de acordo com dois critérios diferentes: a massa molecular ou ponto de ebulição e a polaridade, permitindo a total separação de hidrocarbonetos e ésteres. A amostra é primeiramente separada na coluna convencional, passa por um processo de modulação e é submetida à outra separação em uma coluna da segunda dimensão, que é mais curta e com mecanismo de separação diferente (ortogonal) da primeira. A separação na segunda coluna é bastante rápida (3-10 s) permitindo a introdução contínua das pequenas frações provenientes da primeira coluna sem interferências mútuas (MORAES *et al.*, 2011).

Como observaram-se divergências entre trabalhos apresentados na literatura quanto a biodegradabilidade de misturas de diesel e biodiesel, pretende-se fazer um estudo da biodegradabilidade de misturas de diesel e biodiesel em diferentes frações e consequentemente dados sobre a fração de material biodegradável, fundamentais em trabalhos de descontaminação de águas contaminadas com as misturas.

3.4.4 Métodos para determinação da biodegradabilidade

Existem diversos métodos para a determinação da biodegradabilidade. O princípio básico de todos estes métodos é a exposição do efluente a uma comunidade microbiana ou inóculo na presença de oxigênio, e podem ser divididos em dois grupos: monitoramento direto da depleção do substrato, representada pela concentração de um dado composto, ou monitoramento indireto da depleção do substrato (AMARAL, 2007; PAGGA, 1997).

Os métodos baseados na depleção do substrato envolvem a quantificação de compostos específicos produzidos ou consumidos empregando cromatografia gasosa (CG), cromatografia líquida de alto desempenho (CLAP), cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG - EM) ou CLAP acoplado a espectrometria de massa (EM). As análises detectam a degradação primária que pode ser associada somente com a alteração da estrutura, não indicando a degradação final (mineralização).

Os métodos indiretos de medição da biodegradabilidade monitoram parâmetros tais como produção de CO₂, redução da COD (Carbono orgânico dissolvido), DQO (Demanda química de oxigênio) ou DBO (Demanda bioquímica de oxigênio) ou consumo de O₂. Compostos cuja solubilidade em água seja de, pelo menos, 100 mg/L podem ser avaliados por todos os métodos indiretos de medição da biodegradabilidade, desde que não sejam compostos voláteis ou compostos que possam ser adsorvidos no inóculo. Já para compostos que apresentam baixa solubilidade, os métodos respirométricos são os mais adequados.

O método Zahn-Wellens (OECD, 1992) é aplicável a substâncias não voláteis, não adsorventes e solúveis em água pelo menos em 50 mgCOD/L. O processo de biodegradação é monitorado por determinação de COD (ou DQO) em amostras filtradas retiradas diariamente ou em outros intervalos regulares de tempo. A razão de COD removido (ou DQO), corrigida pelo branco, após cada intervalo de tempo, para o valor inicial é expressa como porcentagem de biodegradabilidade àquele instante de amostragem.

O método Zahn-Wellens modificado (NORR et al., 2000) é utilizado para determinação de substâncias pouco solúveis, voláteis e adsorventes. O processo da biodegradabilidade é monitorado através a evolução do CO₂, que é medida a partir da variação da condutividade de uma solução de absorção, Ba(OH)₂. A relação entre a condutividade e a quantidade de CO₂ é estabelecida por uma curva de calibração obtida a partir de quantidades conhecidas de gás carbônico. Para elaboração da curva, adicionam-se quantidades definidas de carbonato de sódio em ácido clorídrico e mede-se a condutividade da solução de absorção.

3.5 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os POA têm recebido grande interesse no tratamento e pré-tratamento de compostos não biodegradáveis em águas, atmosferas e solos contaminados, pois podem converter a matéria orgânica em CO₂ e H₂O ou, no caso de pré-tratamentos, podem tornar esta matéria biodegradável (SUN et al., 2007; ALOUI et al., 2009; MORAIS & ZAMORA, 2005).

Os POA são definidos como processos que geram radicais hidroxila ($\bullet$ OH) em quantidades suficientes para a degradação de matéria orgânica, empregando diferentes combinações de precursores como H₂O₂, O₃, irradiação UV (ultra-violeta), ultra-som e sais de ferro. Esses radicais têm potencial de redução da ordem de 2,8 V, menor apenas do que o do flúor, que é de 3,03 V (NOGUEIRA et al., 2007; PEREIRA et al., 2009; AMORIM, 2010).

São processos limpos e pouco seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

A alta reatividade do radical $\bullet\text{OH}$ resulta em reações rápidas e inespecíficas com os distintos substratos, o que implica que a velocidade de reação normalmente é limitada pela velocidade de difusão.

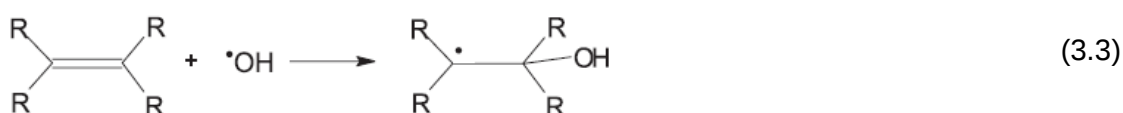
Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos.

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 (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

A abstração de átomo de hidrogênio ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos. Os radicais hidroxila formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (equação 3.1). Posteriormente ocorre adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido (equação 3.2), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação até CO_2 , água e sais inorgânicos:



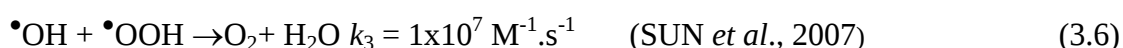
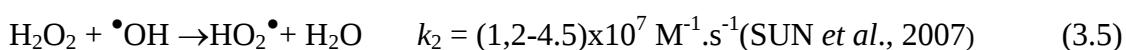
A adição eletrofílica ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos. A adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos que contêm ligações π resulta na formação de radicais orgânicos, como mostrado na equação 3.3.:



As reações de transferência eletrônica ocorrem quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados.

Conforme Tiburtius *et al.* (2009), a degradação de estruturas aromáticas por processos avançados se inicia com a adição de radicais hidroxila, o que leva à formação de estruturas fenólicas características, seguida de reações de abertura de anel e finalmente, de ácidos carboxílicos de cadeia curta.

Além destas, outras reações radicalares (radical-radical) também podem ocorrer (equações 3.4-3.6), no entanto são indesejáveis do ponto de vista de oxidação dos compostos orgânicos, pois consomem radicais $\bullet\text{OH}$, prejudicando a eficiência do processo de degradação.



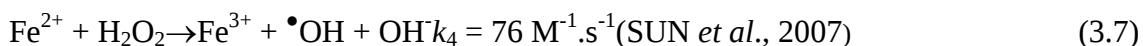
Dentre os POA, o processo Fenton, além de apresentar um elevado poder de oxidação e rápida cinética de oxidação, tem mostrado ser uma técnica vantajosa em virtude da fácil operação e manutenção (SUN *et al.*, 2007; AHMADI *et al.*, 2005).

Na presença da luz, as reações do processo Fenton aumentam a taxa de produção de radicais hidroxila, ocorrendo um aumento da taxa de degradação e diminuição do lodo gerado, uma desvantagem do processo Fenton.

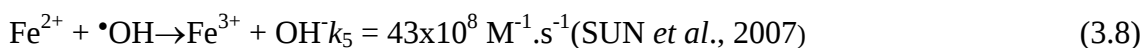
3.5.1 Processo Fenton

Um dos POA mais promissores consiste na reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 em meio ácido, conhecida como a “reação de Fenton” (equação 3.7), que gera os radicais $\bullet\text{OH}$ capazes de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea (PIGNATELLO, *et al.*, 2006; SUN *et al.*, 2007; NOGUEIRA *et al.*, 2007; DENG & ENGLEHARDT, 2006; AMORIM, 2010; SILVA *et al.*, 2005, HAMEED & LEE, 2009; EMAMI *et al.*, 2010; SILVA

et al., 2009). Essa reação foi proposta originalmente por Henry J. H. Fenton, em 1894, para a oxidação do ácido tartárico:

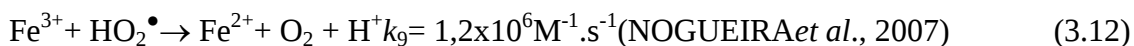
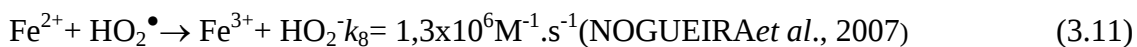
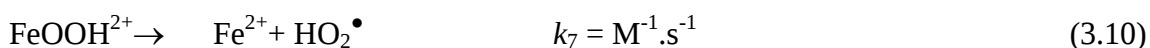
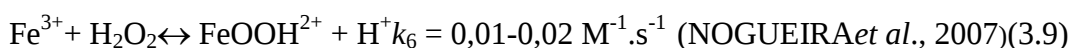


Estudos revelam que o uso de uma concentração muito mais elevada de Fe^{2+} pode conduzir ao sequestro de radicais $\bullet\text{OH}$ por Fe^{2+} , conforme apresentado na equação 3.8 (SUN *et al.*, 2007; HAMEED & LEE, 2009). Na ausência de um substrato, $\bullet\text{OH}$ pode oxidar outro Fe^{2+} , conforme na equação 2.8.



Como pode ser visto na equação 3.5, H_2O_2 pode atuar como sequestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila ($\bullet\text{OH}_2$), que apresenta um menor potencial padrão de redução ($E_0 = 1,42$) que $\bullet\text{OH}$, prejudicando, desta forma, o processo de degradação. Isto ocorre na presença de excesso de H_2O_2 (DENG & ENGLEHARDT, 2006).

Os íons férricos formados podem decompor H_2O_2 cujos passos são dependentes do pH, como mostrado nas equações 3.9–3.12, formando também íons ferrosos e radicais (SUN *et al.*, 2007; NOGUEIRA *et al.*, 2007; DENG & ENGLEHARDT, 2006; SILVA *et al.*, 2005, HAMEED & LEE, 2009; EMAMI *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2009).



Em solução aquosa, íons férricos existem como aquo-complexos. Com o aumento do pH, ocorre hidrólise formando espécies hidroxiladas, cuja proporção depende do pH (Figura 3.3)

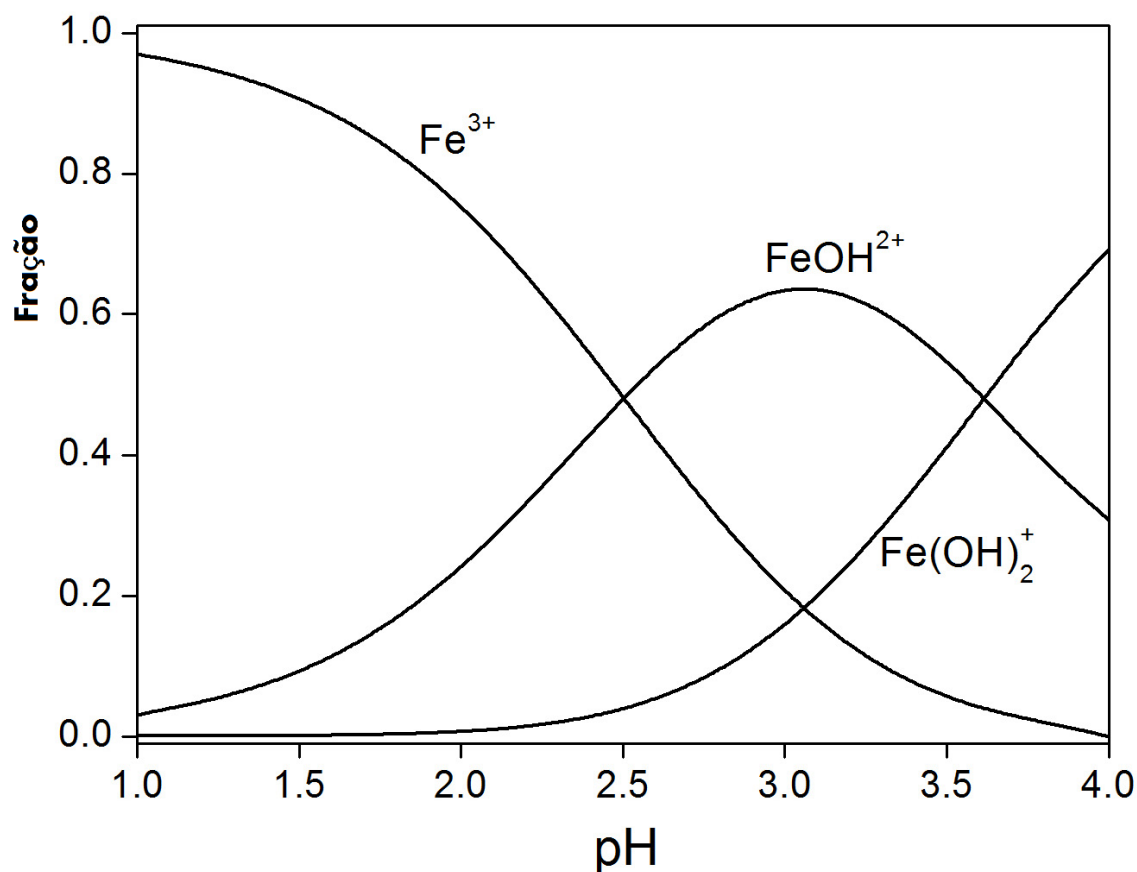
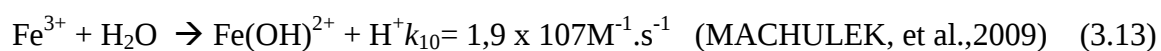
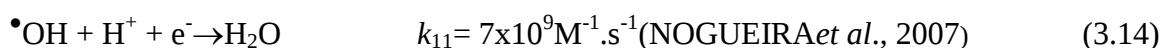


Figura 3.3 –Fração Molar de espécies Fe(III) em solução aquosa em diferente pH a uma concentração de 0,5mM Fe(III) e 25°C.
Fonte adaptada: MACHULEK *et al.* (2012)

O primeiro equilíbrio de hidrólise está representado na equação 3.13.



O pH do meio tem papel muito importante na eficiência dos processos Fenton (e foto-Fenton). O íon ferrico possui características coagulantes, conferindo ao processo Fenton, além da função de oxidação, a função de coagulação. Valores de pH acima de 3,0 fazem com que Fe^{+3} precipite na forma de hidróxido insolúvel. Por outro lado, em valores abaixo de 2,5 altas concentrações de H^+ podem seqüestrar radicais hidroxila (equação 3.14), além do predomínio de espécies menos hidroxiladas que apresentam menor absorvidade, sendo a necessidade de controle de pH a maior limitação destes processos (DENG & ENGLEHARDT, 2006; DEVI *et al.*, 2010).



Neste caso, a concentração de Fe^{2+} é baixa em relação a de Fe^{3+} , uma vez que a reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 (equação 3.9) é muito mais lenta que a reação entre H_2O_2 e Fe^{2+} (equação 3.7).

Devido à alta reatividade do radical hidroxila, este pode iniciar diferentes tipos de reações com diferentes grupos funcionais formando radicais orgânicos instáveis que são posteriormente oxidados até CO_2 , H_2O e ácidos inorgânicos provenientes do heteroátomo presente.

O processo de oxidação empregando reagente de Fenton se dá em quatro estágios: ajuste de pH, oxidação, neutralização e coagulação/precipitação. Então, para efetuar o processo Fenton, é necessário, primeiramente um ajuste de pH. Inicia-se então a reação de oxidação, com a adição dos reagentes peróxido de hidrogênio e íons ferrosos, para daí ocorrer a neutralização e por fim, a precipitação do material coagulado (BIDGA, 1995; KANG & HWANG, 2000).

Com relação ao valor ótimo de temperatura, não existe um consenso entre os autores consultados. Segundo Materet *et al.* (2007), a reação do processo Fenton é exotérmica e torna-se mais eficiente quando é executada entre 10 e 20 °C. Temperaturas superiores a 60°C causam decomposição do peróxido de hidrogênio, inviabilizando a reação. Conforme Sunet *et al.* (2007) e Hameed & Lee (2009), a degradação dos compostos em estudo aumentou com a elevação da temperatura de 30 a 50 °C nos primeiros 10 min da reação de oxidação.

Segundo TIBURTIUS *et al.* (2009), a adição sucessiva de peróxido de hidrogênio, em intervalos de 30 minutos melhora significativamente a capacidade de mineralização do sistema com remoção da ordem de 90% do teor de COT (Carbono orgânico total) para sistemas operados com 5 adições consecutivas de peróxido de hidrogênio. Segundo o mesmo autor, H_2O_2 deve ser adicionado toda vez que sua concentração inicial seja reduzida em 80%.

3.5.2 Processo foto-Fenton

Quando o processo Fenton recebe a incidência de luz é dado o nome de foto-Fenton, sendo que, as reações foto-Fenton têm mostrado uma melhoria na eficiência do processo Fenton. (ELMOLLA & CHAUDHURI, 2010; SILVA *et al.*, 2009; HASAN *et al.*, 2011; MONTEAGUDO *et al.*, 2012; DOPAR *et al.*, 2011; DURÁN *et al.*, 2011; SUN *et al.*, 2008; GROMBONI *et al.*, 2006; AMORIM, 2010; KONDO, 2002).

Na Figura 3.4, mostra-se uma representação esquemática do efeito da irradiação no processo Fenton.

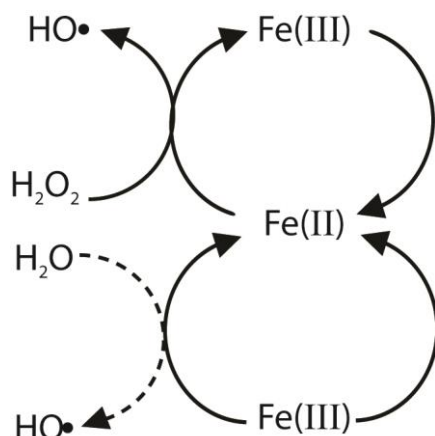
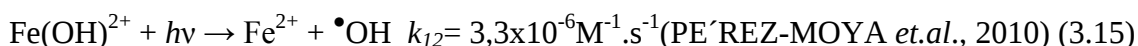


Figura 3.4- Representação esquemática do efeito da irradiação nos processos foto-Fenton. Fonte adaptada: Plata *et al.* (2010)

Observa-se que além de Fe^{2+} e H_2O_2 reagirem para formação de radicais $\bullet\text{OH}$, como visto no processo Fenton (equação 3.7), na reação foto-Fenton, uma quantidade adicional de radicais $\bullet\text{OH}$ são formados através da fotólise direta de espécies de íons férricos gerando $\bullet\text{OH}$ e redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} (equação 3.15).



Além destas reações, pode também ocorrer a fotólise de complexos orgânicos de Fe^{3+} foto-ativos, gerados durante a decomposição a fotólise de complexos orgânicos de Fe^{3+} , segundo equação 3.16, como também a fotólise do H_2O_2 , segundo equação 3.17 (ELMOLLA & CHAUDHURI, 2010; SILVA *et al.*, 2009; HASAN *et al.*, 2011; MONTEAGUDO *et al.*, 2012; DOPAR *et al.*, 2011; DURÁN *et al.*, 2011; SUN *et al.*, 2008; GROMBONI *et al.*, 2006; PLATA *et al.*, 2010; KONDO, 2002). A fotólise direta do H_2O_2 desempenha papel pouco importante no processo foto-Fenton em virtude da baixa absorvidade do H_2O_2 ($18,7 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 254 nm) (NOGUEIRA *et al.*, 2007).



A irradiação aplicada no processo foto-Fenton proporciona a superação das duas principais limitações da técnica Fenton: a elevada produção de lodo e a lenta redução dos íons férricos

pelo íon peróxido de hidrogênio. A fotoredução de várias espécies de ferro contribui para a produção dos íons ferrosos e espécies radicais.

Em virtude das reações fotoquímicas poderem ser conduzidas por fótons de baixa energia, estas reações podem também ocorrer na presença de radiação solar. Este fato pode reduzir significativamente o custo operacional do tratamento (STASINAKIS, 2008; BADAWY *et al.*, 2006; ELMOLLA & CHAUDHURI, 2010; SUN *et al.*, 2008).

Nos processos foto-Fenton, em pH superior a 4, a degradação diminui intensamente em virtude dos precipitados de ferro provocarem redução da transmissão de radiação nos meios aquosos, além dos motivos já expostos para os processos Fenton (BADAWY *et al.*, 2006).

3.5.3 Remediação de Águas e Solos Contaminados através de Processos Fenton e foto-Fenton

Dentro do contexto da remediação de águas contaminadas, e levando-se em consideração o local de tratamento, duas alternativas são possíveis: processos *in situ* e *ex situ* ou *on site*. Processos *in situ* costumam envolver processos de remoção física (ex. *air-stripping*) ou, mais frequentemente, processos de bioatenuação natural, fundamentados na ação de micro-organismos autóctones e mais recentemente, processos de oxidação química fundamentados na ação de radical hidroxila (POAs). Nos processos *ex situ*, a água é retirada do local contaminado e tratada por processos diversos (sistema *pump-and-treat*), dentre os que destacam alternativas físicas fundamentadas em adsorção, processos biológicos envolvendo fungos ou consórcios bacterianos específicos e, mais recentemente os POAs (NOGUEIRA *et al.*, 2007; TIBURTIUS *et al.*, 2009).

Estudos realizados em meio aquoso e solos contaminados com diesel, petróleo bruto, agrotóxicos, corantes e lixiviados provenientes de aterro sanitário mostram que a eficiência do processo Fenton e foto-Fenton depende da concentração do peróxido de hidrogênio e $[\text{Fe}^{+2}]$, concentração inicial da substância em estudo, pH e temperatura (MORAIS & ZAMORA, 2005; HAMEED & LEE, 2009; MATER *et al.*, 2007; SUN *et al.*, 2007). Tanto a concentração do peróxido de hidrogênio como a concentração de Fe^{+2} apresentam um relevante papel nas reações Fenton, sendo importante controlar as concentrações destes reagentes, pois sua presença em excesso torna-se prejudicial, uma vez que estes podem capturar os radicais hidroxila. Segundo os mesmos autores, o pH ótimo está compreendido entre 3 e 4.

Conforme Deng & Englehardt (2006), a dosagem do H_2O_2 depende da DQO inicial do composto orgânico a ser tratado, estabelecendo uma dosagem ótima entre $\text{DQO}_0:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:2. Este trabalho também aborda a relação ótima entre $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$, necessária para maximizar a produção de $\bullet\text{OH}$, que depende das características do composto orgânico, variando a relação $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ entre valores bem elevados (11:1 a 35:1) e mais baixos (1,5:1 a 3:1). Segundo Sun *et al.* (2009), esta relação também varia de acordo com o poluente, abrangendo valores entre 1:1 e 400:1.

Materet *al.* (2007) investigaram a aplicação do processo Fenton no tratamento de águas e solos contaminados com petróleo bruto utilizando o método da evolução do CO_2 para monitorarem a oxidação da amostra. Foi utilizada uma concentração de petróleo igual a 2g.L^{-1} . Segundo esses pesquisadores, os reagentes H_2O_2 e Fe^{+2} influenciam o tempo de reação, como também o grau de mineralização e biodegradabilidade das amostras, sendo somente possível obtenção de uma elevada redução de TOC ($>75\%$), para elevadas concentrações de H_2O_2 (10-20%). O estudo mostrou ser uma eficiente opção de pré-tratamento, onde pode-se utilizar baixas concentrações de reagentes (1% de H_2O_2 e 1 mM de Fe^{+2}) para iniciar-se o processo de degradação e ser continuado, posteriormente, usando os microrganismos. Através das relações DBO_5/DQO , foi verificado que a Reação Fenton aumentou a biodegradabilidade num fator maior que 3,8.

Em estudo realizado por Galvão *et al.* (2006), foi feita uma comparação da performance de vários processos de POA, UV, UV/ H_2O_2 , Fenton e foto-Fenton, testados em águas contaminadas com diesel (filtrado) empregando $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1700\text{mg/L}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 300$. Nas condições estudadas, os processos foto-Fenton e UV/ H_2O_2 apresentaram os melhores resultados de oxidação, observando-se um desempenho superior no processo foto-Fenton. A aplicação do processo foto-Fenton na porção filtrada de solução aquosa contaminada com diesel resultou numa conversão superior a 99 % em termos de remoção de carbono orgânico dissolvido, enquanto os processos UV, UV/ H_2O_2 e Fenton resultaram numa degradação de 28%, 71%, e 26%, respectivamente. No processo UV/ H_2O_2 , o substrato necessitou de um tempo elevado para iniciar sua degradação (aproximadamente 2 h), significando alto consumo de energia e custos elevados. Os autores demonstraram a importância da ação combinada de UV, H_2O_2 e íons ferrosos na degradação do óleo diesel em água.

Morais & Zamora (2005) aplicaram processos de UV/ H_2O_2 (combinação de H_2O_2 com radiação UV) e foto-Fenton em lixiviados de aterros sanitários ($\text{DQO} = 5000\text{mgO}_2/\text{L}$), onde

puderam observar que os dois processos provocaram um aumento significativo da biodegradabilidade do lixiviado (BOD_5/DQO aumentou de 0,13 para 0,37 ou 0,42), sendo, portanto, indicados como sistemas de pré-tratamento. O processo foi acompanhado através da determinação de DQO, DBO e COT. Análises com cromatografia por permeação de gel (GPC) mostraram clivagem de compostos orgânicos maiores em menores. Condições operacionais empregadas: 2000 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 10 mg L⁻¹ de Fe²⁺ para foto-Fenton, e 3000 mg L⁻¹ de H₂O₂ para H₂O₂/UV.

Sun *et al.* (2008) investigaram a degradação de p-nitroanilina (0,072-0,217 mmol L⁻¹) em meio aquoso e demonstraram que o processo de radiação solar e H₂O₂ não degradou o composto, enquanto que a aplicação do processo foto-Fenton (solar) resultou em conversões de até 99%. Além disso, o processo de Fenton foi capaz de degradar 90% em 30 minutos. O processo foto-Fenton natural (solar) apresenta mais vantagem do que o processo clássico Fenton, na eficiência de degradação da *para*-nitroanilina, mas também possibilidade de trabalhar em faixas de pH mais amplas e a utilização de menor quantidade de íons ferrosos. Nas condições ótimas utilizou-se: 10 mmol L⁻¹ H₂O₂, 0,05 mmol L⁻¹ Fe²⁺.

Villa *et al.* (2008) submeteram 150 g de solos contaminados com DDT (1,6 mg g⁻¹) e diesel (5 mg g⁻¹) ao tratamento com o processo Fenton por 84 h e obtiveram uma degradação de 75 % e 80%, respectivamente. Entretanto, esta percentagem de oxidação foi atingida somente quando foram utilizadas elevadas concentrações de H₂O₂ (38,1g para DDT e 54,4g para o diesel). Os autores puderam também verificar que a aplicação do processo Fenton nos solos contribui para a dissolução da matéria orgânica originalmente presente no solo, além do favorecimento de dissolução de metais também presentes no solo. As análises foram realizadas utilizando-se cromatografia gasosa com detector de ionização de chamas (CG-FID).

Hameed & Lee (2009) realizaram um estudo de degradação de malaquita em soluções aquosas através do processo Fenton e os resultados mostraram que o referido processo trata-se de um método muito eficiente. Observaram que o tempo de reação diminui à medida que a concentração inicial da malaquita é reduzida. Observou-se uma redução na eficiência na degradação com o aumento da concentração inicial da malaquita, mesmo em tempo maior de reação. Em condições ótimas, [H₂O₂] = 17 mg L⁻¹, [Fe²⁺] = 5,6 mg L⁻¹ e C_{malaquita} = 20 mg/L, alcançou-se uma eficiência de degradação aproximadamente igual a 99%.

Tiburtius *et al.* (2009), investigaram a degradação de benzeno, tolueno e xilenos (BTXs) em águas contaminadas por gasolina através dos processos Fenton (estudos preliminares) e foto-Fenton, utilizando-se sistema *headspace*. Foi utilizado um sistema de múltipla adição de peróxido de hidrogênio para obtenção de uma mineralização da carga orgânica mais vigorosa. O processo foto-Fenton demonstrou uma superioridade em relação ao processo Fenton, permitindo ao primeiro método uma rápida degradação dos BTXs, levando a sua completa remoção em tempos de reação da ordem de 5 minutos. A referida degradação envolveu a formação de transientes fenólicos, identificados por cromatografia em fase líquida, os quais foram também completamente degradados em maiores tempos de reação (30 minutos). Condições operacionais : $[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; pH= 3.

A literatura carece de estudos relacionados com tratamentos de misturas de diesel e biodiesel utilizando processo Fenton e foto-Fenton, como também não é apresentada uma avaliação da biodegradabilidade das misturas, antes e após seu tratamento com os processos. Além disto, não foram encontrados registros na literatura de obtenção de constantes cinéticas para águas contaminadas com diesel e biodiesel submetidos a tratamento por Fenton e foto-Fenton.

Por este motivo nesta pesquisa pretende-se realizar um estudo com águas contaminadas com misturas diesel/biodiesel aplicando o processo Fenton e foto-Fenton.

3.6 Cinética das Reações Fenton

Nos capítulos anteriores, foi mostrada a complexidade da reação de degradação de um composto orgânico por reagente Fenton. Além da formação do radical $\bullet\text{OH}$, existem as espécies sequestradoras, tais como, os compostos intermediários, excesso de H_2O_2 , Fe^{2+} , radical $\bullet\text{OOH}$, entre outras. Portanto, estudar a cinética de degradação torna-se importante para avaliar a viabilidade dos processos Fenton (SUN *et al.*, 2007).

Geralmente, em estudos cinéticos que envolvem radicais reativos, utiliza-se a hipótese do estado pseudo-estacionário, onde se considera que a variação da concentração com o tempo do intermediário ativo resultante é nula (LEVENSPIEL, 2000; FOGLER, 2009).

Para a determinação da ordem da reação descrita na equação 3.1, inicialmente pode-se supor que a reação de oxidação é mais bem representada pela equação cinética de pseudo-primeira ordem no composto orgânico, *RH*:



$$-r_{RH} = -dC_{RH}/dt = kC_{RH}^n C_{\bullet OH}^m \quad (3.18)$$

Em um reator em batelada, pode-se utilizar a velocidade na sua forma diferencial (FOGLER, 2009):

$$-r_{RH} = -dC_{RH}/dt \quad (3.19)$$

Assumindo que em um determinado tempo a concentração da $\bullet OH$ não varia com o tempo de reação (estado pseudo-estacionário) e que a concentração do H_2O_2 é maior que a concentração do composto orgânico portanto, não sofre variações muito grandes se comparada com o composto orgânico, a equação 3.18 é simplificada como:

$$-r_{RH} = k_{ap} C_{RH}^n \quad (3.20)$$

Onde n é a ordem de reação e k_{ap} que representa o termo $kC_{\bullet OH}^m$ é a constante de reação de pseudo- n ordem em relação ao composto orgânico. A constante k_{ap} está relacionada com $[Fe^{2+}]$, $[H_2O_2]$ e intermediários (SUN *et al.*, 2007).

Para obtenção dos parâmetros cinéticos k_{ap} e ordem de reação (n), são utilizados os métodos diferencial ou de integração.

O método diferencial é baseado na relação das taxas de velocidades e concentração.

Aplicando $\ln$ em ambos os lados da equação 3.20, tem-se:

$$\ln(-r_{RH}) = \ln k_{ap} + n \ln C_{RH}$$

e plotando-se, $\ln(-r_{RH})$ no eixo y versus $\ln C_{RH}$ no eixo x , obtém-se uma reta, onde:

$$n = \tan \alpha$$

$$\ln k = \text{interseção da reta}$$

O método de integração fornece os valores de k e n a partir da integração da equação de velocidade na sua forma diferencial (equação 3.19): o método testa uma equação de

velocidade específica, sendo esta sempre sugerida por um mecanismo hipotético ou modelo. Quando o ajuste não é satisfatório, o mecanismo é rejeitado e é sugerido e testado um outro modelo.

Para as degradações da *p*-nitroanilina (PNA) e diisopropanolamine (DISA) por processo Fenton (SUN *et al.*, 2007; KHAMARUDDIN *et al.*, 2011), assumiu-se que a equação cinética era expressa como:

$$dC_{RH}/dt = -k_{ap}C_{RH}, (\text{onde } RH \text{ representa composto orgânico}) \quad (3.21)$$

onde k_{ap} é a constante de reação pseudo primeira ordem em relação a PNA ou DISA (foi utilizado o método integral).

Como constatou-se que a relação entre $\ln (C_{RH0}/C_{RH})$ versus tempo foi linear, provou-se que a suposição de que a reação cinética segue a primeira ordem foi validada.

Em diversos outros trabalhos, a cinética da oxidação de compostos orgânicos por processos Fenton e/ou foto-Fenton também seguiu um modelo de equação de pseudo primeira ordem, tais como: degradação dos antibióticos amoxicilina, ampicilina e cefotaxima em solução aquosa (ELMOLLA & CHAUDHURI, 2010); decomposição do fenol em solução aquosa (HE & LEI, 2004); remoção de pesticidas organofosforados em efluentes aquosos (BADAWY *et al.*, 2005); tratamento de efluentes contendo corantes (DEVI *et al.*, 2010).

Apesar da maior parte dos trabalhos apresentados ter utilizado um modelo cinético de pseudo primeira ordem para melhor descrever a reação de oxidação de diferentes compostos orgânicos por processos Fenton e/ou foto-Fenton, foram também encontradas pesquisas onde foram aplicados modelos de segunda ordem (degradação de fenol por processo Fenton (Pontes *et al.*, 2009); descolorização e degradação de corantes por Fenton (SU *et al.*, 2011); degradação de compostos farmacêuticos por UV e UV/H₂O₂ (LOPEZ *et al.*, 2002); oxidação de surfactante por Fenton (RIOJA *et al.*, 2010); Descolorização de corante Orange G por processo Fenton (SUN *et al.*, 2009); oxidação de atrazina e fenitrotião por foto-Fenton (KASSINOS *et al.*, 2009).

Emamiet *al* (2010) estudaram a degradação de corantes por Fenton e concluíram que a melhor equação cinética que descrevia o processo estava baseada simultaneamente na primeira e segunda ordem, conforme apresentado na equação 3.22:

$$dC_t/dt = -k_1C_t - k_2C_t^2, \quad (3.22)$$

onde, C_t representa a concentração do corante no tempo t
 k_1 e k_2 são as constantes taxas cinéticas de pseudo primeira e segunda ordem.

Integrando a equação 3.22, obteve-se a seguinte equação:

$$\ln(c/1-c) = kt, \quad (3.23)$$

onde $c = C_t/C_o$

k = constante taxa de cinética de primeira e segunda ordem simultaneamente.

O modelo de primeira e segunda ordem simultaneamente foi melhor ajustado aos dados experimentais do que os modelos clássicos.

Frontistis *et al.*, (2011) estudaram a oxidação de hormônios estrogênicos por foto-Fenton e perceberam que mais de 90% da degradação do composto ocorreu entre 0,5 e 7 minutos. Segundo os autores, ficou nítido que a degradação ocorreu em duas etapas, a primeira durante os primeiros minutos de reação seguida por uma etapa muito mais lenta. O modelo cinético que se ajustou melhor aos seus dados experimentais foi o proposto por Chan & Chun (2003) quando estudaram a degradação da atrazina por processo Fenton. O modelo desenvolvido por estes últimos autores está apresentado na equação 3.24:

$$C/C_o = 1 - t/(\rho + \sigma t) \quad (3.24)$$

Para resolução das constantes, a equação 3.24 foi linearizada a:

$$t/(1 - C/C_o) = \rho + \sigma t \quad (3.25)$$

onde C e C_o é a concentração do substrato no tempo t e 0.

Plotando $t/(1 - C/C_o)$ versus t , obtêm-se uma reta com intercessão em ρ (min) e inclinação em σ (adimensional), que são duas constantes relacionadas com a cinética da reação: $-1/\rho$ corresponde a velocidade inicial da reação e $1/\sigma$ conversão máxima alcançada no final da reação.

Capítulo - IV

Materiais e Métodos

4 INVESTIGAÇÃO DA SOLUBILIDADE DOS COMBUSTÍVEIS E DEFINIÇÃO DO MÉTODO EXPERIMENTAL

4.1 Introdução

Em testes de biodegradabilidade e degradabilidade com POA, necessita-se conhecer a quantidade de matéria orgânica dissolvida em solução, valor fundamental para utilizá-la nos cálculos do lodo ou reagentes introduzidos.

Entretanto, em estudos realizados por Hollebone *et al.* (2008), observou-se uma variação na solubilidade dos óleos combustíveis, mesmo sendo provenientes da mesma matéria prima, conforme apresentado na Tabela 4.1. As amostras para os testes de solubilidade foram obtidas a partir de quantidades fixas de óleo combustível em água deionizada (10 g de óleo teste em 1 L de água), como também foi empregado um tempo de agitação preestabelecido (16 horas). A solubilidade dos combustíveis foi expressa por WAF (*Water-acomodated fraction*), ou seja, níveis de equilíbrio dos combustíveis em água (HOLLEBONE *et al.*, 2008). O biodiesel proveniente da soja apresentou valores de solubilidade variando entre 13 e 105 mg/L, sendo que algumas dessas amostras mostraram solubilidades inferiores ao diesel.

Portanto, para se conhecer a quantidade de matéria solúvel em solução, neste capítulo, foram realizados testes de solubilidade dos combustíveis diesel e biodiesel empregados nos experimentos de biodegradabilidade e tratamento por Fenton e foto-Fenton.

No capítulo onde foi feito o levantamento bibliográfico, verificou-se que os autores aplicaram métodos distintos para executarem os testes de degradabilidade dos óleos combustíveis, sendo que para os testes biológicos, verificou-se a utilização dos testes *Die-Away* e Respirométrico.

Os compostos cuja solubilidade em água seja de, pelo menos 100 mg/L, podem ser avaliados por todos os métodos, desde que não sejam voláteis e nem sofram adsorção. Entretanto, para os compostos de baixa solubilidade, compostos voláteis ou compostos que sejam adsorvidos, os mais indicados são os métodos respirométricos (evolução de CO₂ e consumo de O₂) (PAGGA, 1997).

Tabela 4.1- Solubilidade do diesel e biodiesel em água
(adaptado de HOLLEBONE *et al.*, 2008)

Combustível		WAF Concentração mg/L _{H2O}
Diesel	Baixo teor de enxofre (LSD-1)	41
	Baixo teor de enxofre (LSD-2)	45
	Extra baixo teor de enxofre (ULSD-1)	16
	Extra baixo teor de enxofre (ULSD-2)	41
	Extra baixo teor de enxofre (ULSD-3)	23
Biodiesel	Canola-1 B100	24
	Canola-2 B100	19
	Canola-3 B100	23
	Óleo Animal-1 B100	60
	Óleo Animal-2 B100	29
	Óleo de Peixe B100	101
	Soja-1 B100	105
	Soja-2 B100	33
	Soja-3 B100	13
	Soja-4 B100	18
	Soja-M B100	28

*WAF= Fração solúvel na água

Desta forma, para servir de base para a escolha do método mais adequado, foram realizados testes preliminares de biodegradabilidade utilizando-se amostras brutas (não filtradas) e filtradas de biodiesel.

4.2 Objetivos

O objetivo foi estabelecer métodos para preparo das amostras de combustível e para avaliar a biodegradabilidade de misturas biodiesel/diesel.

Como objetivos específicos destacam-se:

- Estabelecer procedimento para preparo de amostras contendo biodiesel e diesel;

- Avaliar o método respirométrico na degradação biológica de amostras com soluções filtradas e não filtradas de biodiesel.

4.3 Materiais e Métodos

4.3.1 Biodiesel e Diesel

Na Tabela 4.2 estão especificadas as características dos combustíveis utilizados ao longo do trabalho.

Tabela 4.2 - Características dos óleos biodiesel e diesel

Biodiesel		Diesel
Tipo 1	Rota metílica; 80% soja e 20% algodão	S500 tipo A – baixo teor de enxofre
Tipo 2	Rota metílica; 95% soja e 5% algodão	
Tipo 3	Rota metílica; 100% soja	

Foram empregados vários lotes de biodiesel, pertencentes aos três tipos de Biodiesel descritos.

4.3.2 Reagentes

Os principais reagentes utilizados ao longo de todo o trabalho estão descritos nas Tabela 4.3 a seguir:

Tabela 4.3- Reagentes utilizados nos ensaios realizados

Reagente	Marca	Função
Ácido clorídrico	Quimex	Ensaio Zahn-Wellens modificado
Ácido sulfúrico	Quimex	Análise DQO, DBO ₅ e Peróxido Residual
Amido solúvel	Merck	Análise peróxido residual
Cloreto de amônio	Reagen	Preparação Nutrientes
Cloreto de cálcio anidro	Reagen	Preparação Nutrientes
Cloreto de ferro (III) hexahidratado	Merck	Preparação Nutrientes
Enzima catalase	Sigma	Inativação de peróxido residual

Continuação Tabela 4.3 - Reagentes utilizados nos ensaios realizados

Reagente	Marca	Função
Sulfato manganoso - MnSO_4	Merck	Análise de DBO_5
Solução indicadora de amido	Merck	Análise de DBO_5
Cloreto de cálcio	Reagen	Análise de DBO_5
Fosfato de potássio dibásico	Reagen	Análise de DBO_5
Tiosulfato de sódio	Merck	Análise de DBO_5
Sulfato de Magnésio	Reagen	Análise de DBO_5
Cloreto Férrico	Merck	Análise de DBO_5
Fosfato de potássio monobásico	Merck	Análise de DBO_5
Molibdato de amônio	Merck	Análise peróxido residual
Permanganato de potássio	Merck	Análise DQO
Permanganato de potássio	Merck	Análise DQO
Peróxido de hidrogênio 30%	Merck	Ensaio POA
Sulfato de magnésio heptahidratado	Reagen	Preparação Nutrientes
Sulfato ferroso heptahidratado P.A.	Merck	Ensaio POA
Sulfato mercúrico	Synth	Análise DQO
Tiosulfato de sódio hidratado P.A.	Reagen	Análise peróxido residual
Iodeto de potássio P.A.	Merck	Análise peróxido residual
Hidróxido de sódio	Vetec	Ensaio POA

Continuação Tabela 4.3 - Reagentes utilizados nos ensaios realizados

Reagente	Marca	Função
Fosfato de potássio dibásico	Reagen	Preparação Nutrientes
Fosfato de potássio monobásico	Merck	Preparação Nutrientes
Fosfato de potássio monobásico	Merck	Tampão da solução de catalase
Fosfato de sódio dibásico	Reagen	Preparação Nutrientes
Fosfato de sódio dibásico dodecahidratado P.A.	Reagen	Tampão da solução de catalase
Hidrogenoftalato de potássio (KHP)	Merck	Análise DQO
Hidróxido de bário	Synth	Ensaio Zahn-Wellens modificado

4.3.3 Equipamentos

Os principais equipamentos empregados podem ser verificados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Principais equipamentos

Equipamento	Marca/Modelo
Aagitador Mecânico	Nova Ética / 110 –ver-4k3
Aagitadores magnéticos	Fisatom 752
Balança analítica	Shimadzu/ AY220
Balança eletrônica	Shimadzu/ELB 3000
Bomba peristáltica	Provitec/PolyCanal
Condutivímetro	Hanna/Hi9835
COT	Shimadzu – Modelo 5000A
Medidor de pH	Hach EC 10 e Quimis 400A
Oxímetro	Orion 3 Star
Shaker	Quimis /Q816M20
Digestor	COD Reactor TR420
Espectrofotômetro	DRI2000

4.3.4 Métodos Analíticos

O carbono orgânico total (COT) para amostras filtradas corresponde ao carbono orgânico dissolvido (COD). Foi, portanto, determinado o COD das amostras através da análise do COT em um analisador de COT marca SHIMADZU – modelo 5000A, com catalisador de sensibilidade normal. É um teste instrumental de medida direta da matéria orgânica presente na amostra, através da quantificação do carbono orgânico liberado na forma de CO₂ após oxidação.

Para determinação da biodegradabilidade dos biocombustíveis, foi escolhido o método Zanh-Wellens Modificado (NORR *et al.*, 2000), que consiste em medir a evolução do CO₂ a partir da variação da condutividade da solução de absorção, Ba(OH)₂. O método é baseado na capacidade de soluções básicas reagirem com o CO₂ proveniente da respiração dos microrganismos, retendo-o em solução na forma de íon carbonato.

Os sólidos suspensos voláteis (SSV) presentes no lodo ativado (usado como inóculon nos testes de biodegradabilidade) foram analisados utilizando-se o método analítico 2540 E (APHA, 2005).

Foram realizadas análises da DBO₅ das misturas dos combustíveis antes e após tratamento com Fenton usando inóculo comercial (Gorduraklin[®], Bio-Brasil Limpeza Biológica Ltda.) para verificar alteração da biodegradabilidade. A análise consistiu em colocar a amostra e o inóculo em um frasco vedado (frasco para DBO) e completamente cheio, e incubar durante 5 dias a 20° C, em uma incubadora. O oxigênio dissolvido (OD) foi medido inicialmente e após a incubação, utilizando-se o método *Winkler* (APHA, 2005). A DBO₅ foi dada pela diferença entre o OD inicial e final.

As amostras B0 e B100 foram caracterizadas pelas análises de carbono orgânico total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO) pelo método colorimétrico, refluxo fechado (APHA, 2005).

A remoção da matéria orgânica nas diversas misturas diesel/biodiesel por processos Fenton e foto-Fenton foi avaliada através da alteração da redução da DQO, analisada pelo método colorimétrico, refluxo fechado (APHA, 2005).

Para eliminação da interferência do H₂O₂ residual, foi adicionado 1 mL de enzima catalase em

24 mL de amostra para análise de COT e 0,1 mL em 2,4 mL de amostra para análise de DQO. Esta quantidade corresponde a 18,4 mg/L de enzima catalase em amostra analisada, estabelecida por POOLE (2004).

Ao final de todos os experimentos, foi determinada a concentração de peróxido de hidrogênio residual nas amostras processadas, através do método iodométrico (US PEROXID, 2011). Nesse método, a concentração de H_2O_2 é determinada pela reação de oxidação do iodeto a iodo, em meio ácido, na presença de íons molibdato como catalisador. O iodo formado é titulado com solução de tiosulfato, na presença de amido como indicador. Quando da análise da concentração de peróxido de hidrogênio residual, não foi adicionada a enzima catalase.

4.3.5 Ensaios Experimentais

4.3.5.1 Testes preliminares para preparação das amostras

As amostras utilizadas no trabalho foram preparadas em laboratório, pela mistura, em água destilada, de diesel/biodiesel em proporções pré-definidas. O estabelecimento das quantidades de diesel e biodiesel empregadas foi feito em duas etapas:

- solubilidade em duas horas: foram preparadas dez soluções de cada combustível testado (diesel e biodiesel¹), com concentrações variando de 10 a 100g/L. As soluções foram mantidas sob agitação a 150 rpm, em shaker, à temperatura ambiente, e ao final de duas horas, foram filtradas, após a separação de fases, utilizando papel de filtro de 15 cm de diâmetro, 25 mm, modelo JP40, Faixa Branca. As amostras filtradas foram submetidas à análise carbono orgânico total (COT);
- solubilidade em 48 horas: foi preparada uma amostra de 80g/L para cada combustível (concentração de saturação dos óleos em água, nos ensaios de solubilidade anteriormente realizados); as amostras foram mantidas sob agitação em shaker durante 48 horas, com retirada de alíquotas ao longo do tempo, que foram filtradas e submetidas à análise de COT.

Somente foram realizados testes de solubilidade para os dois primeiros tipos de biodiesel utilizados, tipo 1 e tipo 2. A não execução dos testes para o tipo 3 aconteceu em virtude da obtenção de valores de solubilidade diferentes para mesmos tipos de biodiesel, porém de lotes diferentes, mostrando que mesmo se tratando de tipos idênticos de biodiesel, estes apresentam

comportamentos diferentes, não permitindo uma caracterização do tipo de biodiesel em termos de solubilidade.

4.3.5.2 Biodegradabilidade aeróbia em meio aquoso – Método respirométrico

Foram preparados dois tipos de amostras para os ensaios de biodegradabilidade: amostra filtrada e amostra não filtrada.

A amostra filtrada era formada por uma solução homogênea de biodiesel, obtida após a filtração da mistura dos líquidos imiscíveis - biodiesel e solução- (GALVÃO *et al.*, 2006). Esta amostra foi preparada mantendo-se sob uma agitação de cerca de 150 rpm, 400 g do óleo combustível em 5 litros de água deionizada, no interior de um recipiente aberto, durante 48 h, empregando-se agitador mecânico (Figura 4.1). A proporção de óleo e água deionizada empregada na preparação da amostra foi baseada nos resultados obtidos nos ensaios de solubilidade.

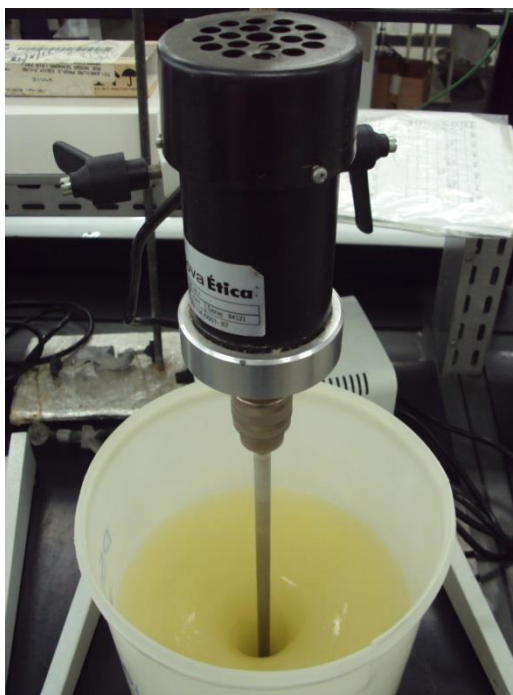


Figura 4.1- Preparação da mistura de óleo combustível e água deionizada

Após o término do tempo de agitação, foi realizada uma separação preliminar do óleo contido na solução, utilizando-se um funil de separador (Figura 4.2). Em seguida, a porção oleosa foi descartada, enquanto a porção aquosa foi filtrada duas vezes utilizando-se o papel de filtro JP40 (Figura 4.3). A solução resultante foi denominada amostra filtrada.

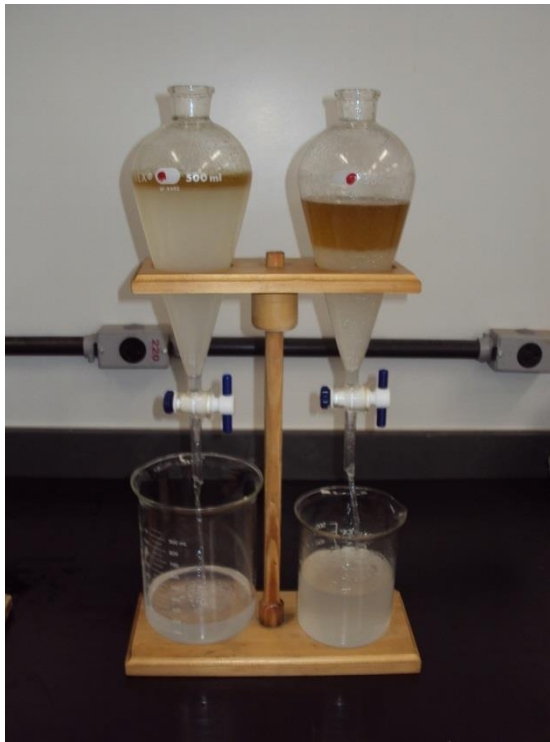


Figura 4.2- Separação preliminar da mistura óleo combustível e porção aquosa



Figura 4.3 - Filtração da porção aquosa obtida na separação com o funil de separação

O segundo tipo de amostra consistia em amostra bruta (não filtrada), composta por biodiesel e água deionizada (Biodiesel Bruto), preparada da mesma forma anteriormente descrita, porém excluindo-se as etapas de agitação do biodiesel e separação e filtração de fração oleosas.

Assim, os ensaios de biodiesel foram conduzidos para amostras bruta (não filtrada) e filtrada.

O preparo das misturas diesel e biodiesel foi realizado de maneira semelhante: 400 g das misturas dos óleos biodiesel e diesel, em quantidades variáveis de forma a se obter as proporções requeridas das amostras (Tabela 4.5), foram adicionadas e mantidas sob agitação com 5 litros de água deionizada, em um recipiente aberto, durante 48 h. Após 48 horas a amostra foi filtrada em papel de filtro de 15 cm de diâmetro, 25 mm, modelo JP40, faixa Branca. A solução resultante é denominada amostra filtrada.

Tabela 4.5 - Proporção de biodiesel e diesel nas misturas biodiesel/diesel .

Amostras	Diesel (g)	Biodiesel (g)
B100	0	400
B75	100	300
B50	200	200
B25	100	300
B5	20	380
B0	400	0

Para definição do processo de biodegradabilidade foram utilizadas amostras bruta e filtrada de B100.

O sistema era constituído de um frasco respirométrico (erlenmeyer 2 L) com agitação magnética, conectado a um balão volumétrico de 1L para absorção do gás carbônico, 1 bomba peristáltica para circulação do ar, operando em sistema fechado (Figura 4.4). O CO₂ proveniente do frasco respirométrico era absorvido em solução de Ba(OH)₂ 0,05 M.

Para introdução de ar no frasco respirométrico, o sistema era aberto uma vez por dia (Figura 4.5) sendo que o ar captado passava previamente por duas colunas para absorção do CO₂ atmosférico, cada uma com 0,5 L de capacidade contendo solução de Ba(OH)₂ na concentração de 1M para absorção do CO₂ atmosférico.

A montagem experimental foi feita em triplicata devido à natureza do processo de biodegradabilidade, onde foram executados paralelamente, testes com a substância referência + inóculo e testes utilizando somente inóculo (branco).

A representação da Figura 4.5 mostra o processo de biodegradabilidade funcionando como sistema aberto, onde é introduzido ar através das bombas peristálticas. Esta configuração foi adotada uma vez por dia durante o tempo necessário para que a solução contida no frasco respirométrico ficasse saturada com oxigênio dissolvido (aproximadamente 10 min).

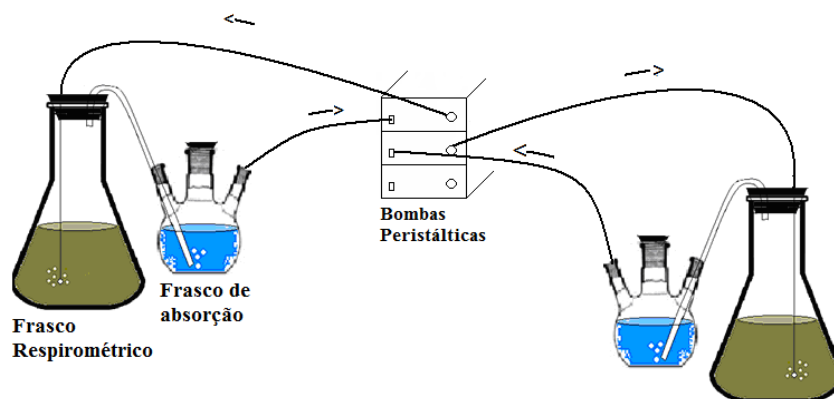


Figura4.4 - Montagem experimental para testes de biodegradabilidade em sistema fechado.

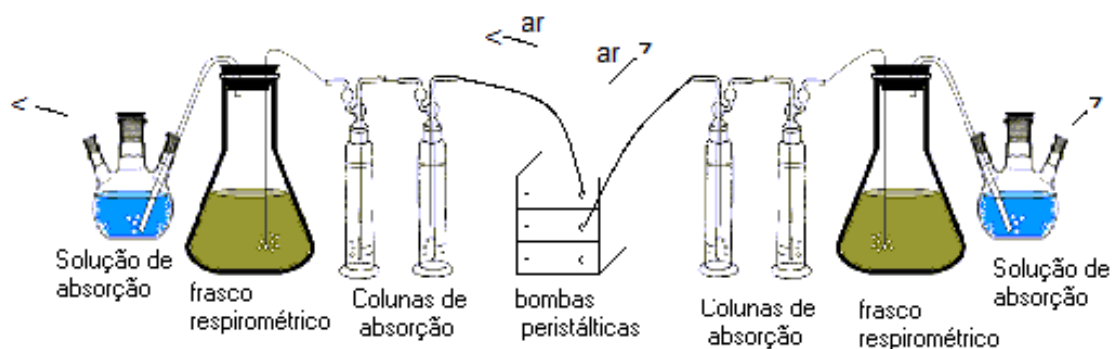


Figura4.5 - Montagem experimental para testes de biodegradabilidade em sistema aberto

Foram executados 4 testes simultaneamente, compostos por:

- Amostra filtrada de biodiesel + nutrientes + inóculo.
- Amostra não filtrada de biodiesel+ nutrientes + inóculo.
- Glicose +nutrientes + inóculo.

- Água deionizada + inóculo (branco)

Foi utilizada solução de 120 mgCOT/L para soluções de biodiesel e glicose e este valor foi utilizado no cálculo da quantidade de inóculo, considerando a relação COT:SSV=1:1.

A solução mineral era composta por nutrientes prescritos e quantificados no teste ZAHN-WELLENS (OECD, 1992). O inóculo empregado consiste de lodo ativado proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto Arrudas.

Inicialmente, o processo funciona em sistema aberto, onde o ar ambiente passa pelas colunas contendo solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,1M, para absorção do CO_2 atmosférico (Figura 4.5). Após a passagem pelas colunas, o ar é borbulhado no frasco respirométrico contendo lodo ativado e o meio mineral (meio mineral e nutrientes) durante 24 h, onde é feito o pré-acondicionamento do inóculo. Cessada a alimentação de ar, são introduzidas as substâncias testes nos frascos respectivos e é alterada a montagem para que o sistema passe a funcionar em circuito fechado, recirculando o ar (Figura 4.4).

O gás carbônico formado no frasco respirométrico é absorvido em solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,05 M. A condutividade da solução $\text{Ba}(\text{OH})_2$ foi medida uma vez por dia ao longo de 20 dias para estimativa indireta da quantidade da quantidade de CO_2 formado na degradação biológica.

A percentagem de biodegradabilidade da substância teste (D) foi calculada da seguinte forma:

$$D (\%) = 100 \cdot (m_{\text{CO}_2, \text{teste}} - m_{\text{CO}_2, \text{branco}}) / \text{ThOC} \quad (4.1)$$

Onde,

$m_{\text{CO}_2, \text{teste}}$ = quantidade de dióxido de carbono produzido no sistema contendo a solução teste, em mg de C

$m_{\text{CO}_2, \text{branco}}$ = quantidade de dióxido de carbono produzido no sistema de controle, em mg de C

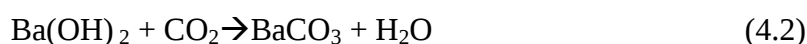
ThOC = introdução de carbono no sistema pela aplicação da substância teste, em mg de C

Foi considerado que $\text{ThOC} = \text{COD}$

Quando se usa sistema fechado, a degradação é limitada pelas reservas de oxigênio disponível no início do teste. Por este motivo, o sistema foi aerado uma vez por dia.

O principal fator que impediu que o sistema funcionasse permanentemente em circuito aberto foi a contínua necessidade da troca da solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ nas duas colunas de absorção, uma vez que num intervalo de tempo de cerca de 1 hora a solução já apresentava precipitado de BaCO_3 que atingia cerca de 1/3 da coluna de absorção.

Para determinação da quantidade de CO_2 liberada no frasco respirométrico (e absorvido na solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$), foi estabelecida uma relação entre a condutividade e a quantidade de CO_2 , estabelecida por uma curva de calibração. O gás carbônico coletado na solução de hidróxido de bário é precipitado, segundo a equação 4.2. Como a solubilidade do BaCO_3 é muito baixa, a precipitação retira da solução os íons Ba^{2+} e OH^- , reduzindo a sua condutividade. Assim, a quantidade de gás carbônico absorvida na solução de hidróxido de bário pode ser determinada através de sua condutividade.



Para estabelecimento da curva de calibração relacionando a quantidade de CO_2 absorvida e a condutividade da solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,05 M, foi empregada a montagem na Figura 4.6. Quantidades conhecidas de CO_2 são produzidas pela adição de carbonato de sódio 1M em 150 mL de solução de ácido clorídrico 2M mantida sob agitação. O CO_2 produzido é absorvido em um litro de solução $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,05 M. Após 2 horas de cada adição de Na_2CO_3 é medida a condutividade da solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$. A curva foi traçada para 13 pontos, com a adição inicial de 2mL de carbonato de sódio, seguida de adições do mesmo volume.

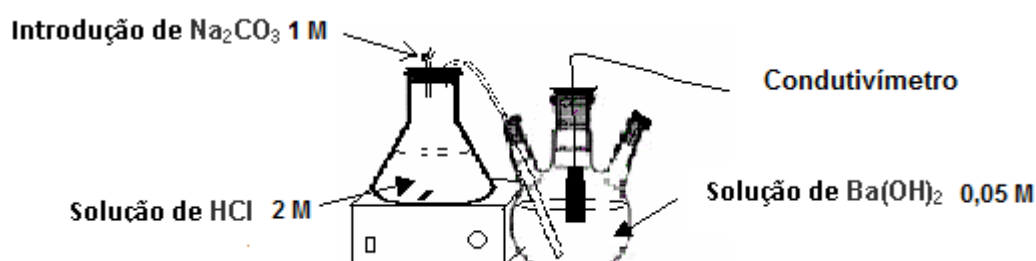
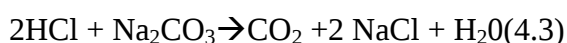


Figura 4.6 - Montagem do experimento para obtenção da função que relaciona a condutividade no frasco de absorção e a quantidade de CO_2 gerada no frasco respirométrico.

4.4 Resultados e Discussões

4.4.1 Preparo das amostras

Os resultados de solubilidade do Carbono Orgânico em termos de COT para o diesel e biodiesel tipo 1 estão apresentados na Figura 4.7. O COT em solução aumentou com as adições crescentes dos óleos, no entanto, a partir de 80 g/L para o diesel e 70 g/L para o biodiesel (Figura 4.7), praticamente não houve variação da solubilidade (em termos de COT da solução resultante), indicando saturação da solução.

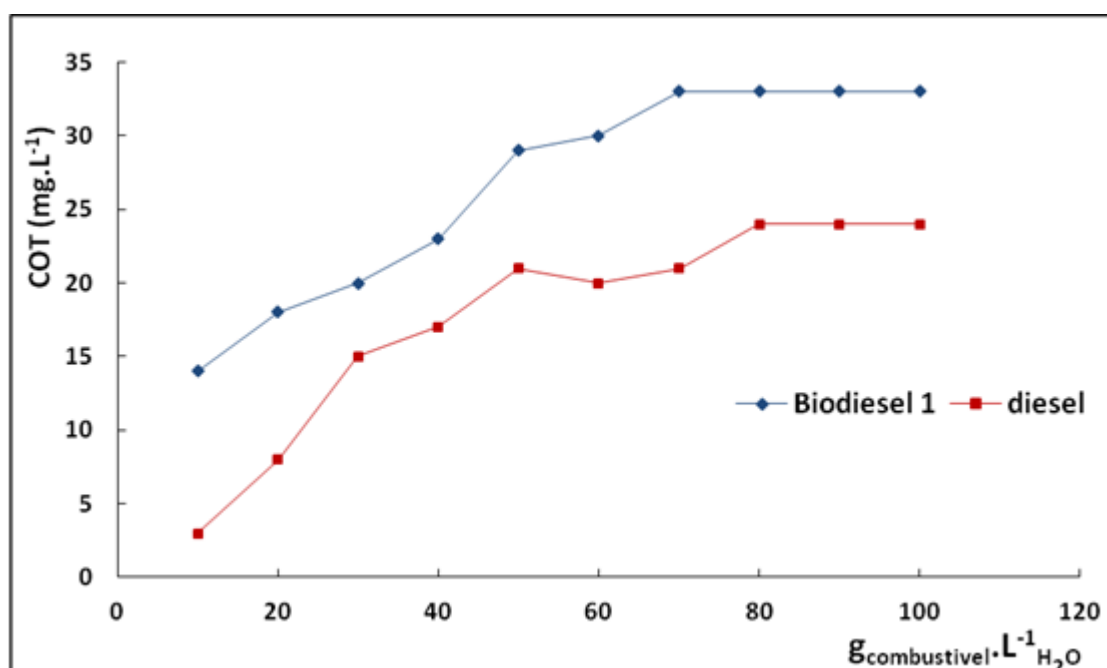


Figura 4.7 - Solubilidade, em termos de COT, dos óleos combustíveis variando a quantidade de óleo adicionada, tempo de agitação = 2h.

Fixando a concentração dos óleos em 80 g/L e variando-se o tempo de agitação, constatou-se que o tempo de agitação teve uma maior influência sobre a solubilidade do biodiesel, enquanto para o diesel, este se mostrou menos importante (Figura 4.8).

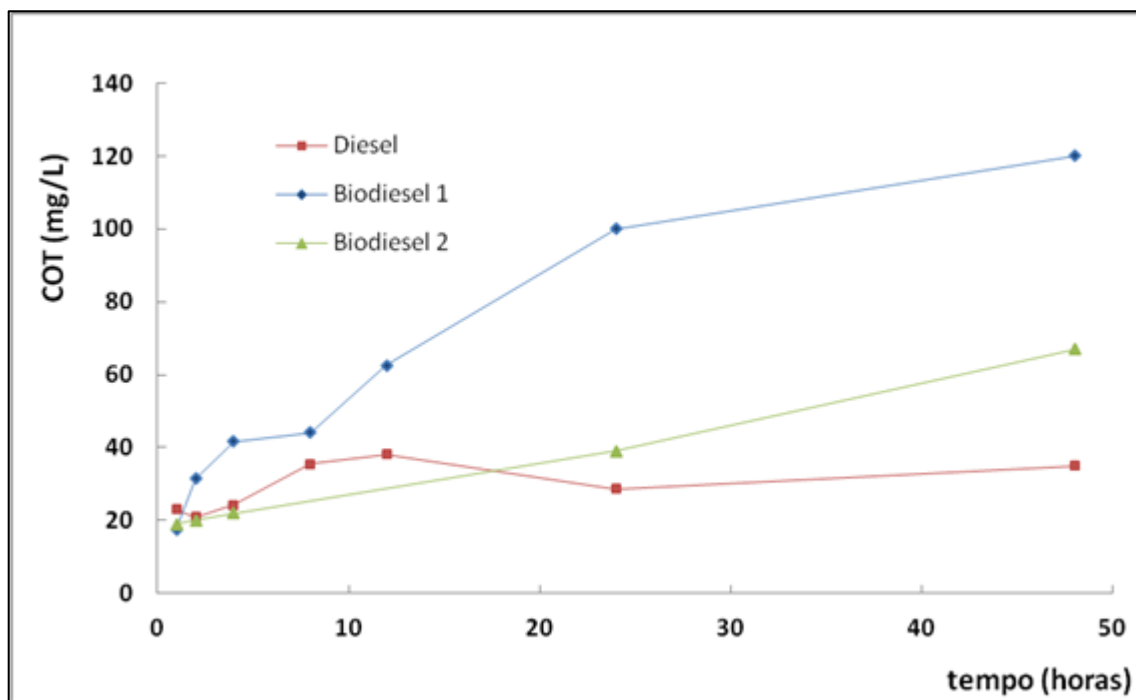


Figura 4.8 - Solubilidade, em termos de COT, de amostras contendo 80 g de óleo combustível em 1 L de H₂O variando tempo de agitação.

Segundo SHAH *et al.* (2010), os valores de solubilidade mais elevados para o biodiesel devem-se ao fato do biodiesel apresentar certa polaridade e portanto, afinidade em se ligar a água (HOLLEBONE *et al.*, 2008).

A Figura 4.8, apresenta também a solubilidade do biodiesel tipo 2. Observa-se que os resultados apresentados estão de acordo com os obtidos por HOLLEBONE *et al.* (2008), que também mostraram diferentes solubilidades entre alguns tipos de biodiesel e até mesmo para biodiesel proveniente da mesma matéria prima. Na Figura 4.8, verifica-se que o biodiesel tipo 2, nas primeiras 20 horas de agitação, apresentou uma solubilidade semelhante ou até inferior à do diesel. Ao se aumentar o tempo de agitação, observou-se um aumento da solubilidade do biodiesel, que atingiu valores mais elevados que a do diesel, porém, ainda bem inferiores àqueles observados para o biodiesel tipo 1.

Na tabela 4.6, estão apresentados os valores iniciais médios de COT obtidos para cada mistura diesel/biodiesel empregando biodiesel tipo 2.

Tabela 4.6 – Valores iniciais da solubilidade das misturas diesel/biodiesel em termos de COT. Utilização Biodiesel Tipo 2.

Amostra	Média COT (mg/L)	Desvio Padrão (mg/L)
B0	30	3,54
B5	35	1,41
B25	36	3,54
B50	47	4,95
B75	70	7,07
B100	70	14,14

Para a solução de glicose, composto usado como referência nos testes de biodegradabilidade, foi realizada a comparação entre os valores teóricos e experimentais do COT da solução, conforme Tabela 4.7, que mostra que os resultados experimentais foram bastante semelhantes aos valores teóricos esperados.

Tabela 4.7 - Resultados de análise do COT para Glicose

Glicose adicionada em 1L de H₂O	Solubilidade em COT (mg/L)		
m (g)	Experimental	Teórica	Experimental/Teórica
0,2	83	80	1,03
0,3	111	120	0,93
0,4	141	1600,88	
2	817	800	1,02

Face os resultados apresentados, foi estabelecido para o preparo das amostras 80 g/L dos combustíveis em 1 Litro de H₂O, sob agitação de 48 h. Nestas condições, a concentração da solução de biodiesel em termos de COT é de 120 mgCOT/L (Figura 4.8). Para um 1,5 L de solução de biodiesel, utilizaram-se 9,264 g de lodo e 0,446 g de glicose.

4.4.2 Biodegradabilidade aeróbia em meio aquoso – Método respirométrico

4.4.2.1 Curva de Calibração experimental

Na Figura 4.9, está apresentada a função de calibração obtida no trabalho de NORR *et al.* (2000), que desenvolveu método Zanh-Wellens Modificado e a função obtida experimentalmente pelos autores do presente trabalho.

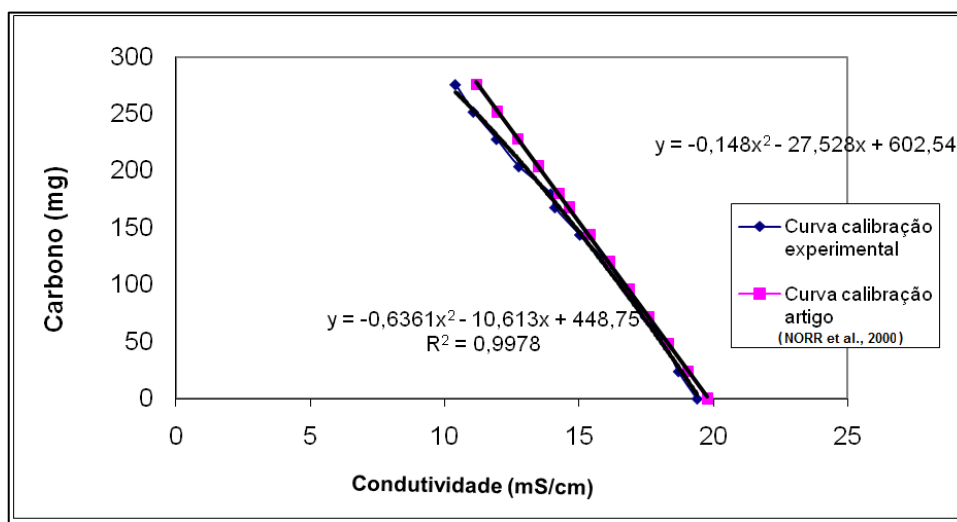


Figura 4.9 - Relação entre a quantidade de carbono presente na solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e a medida da condutividade, obtida em testes experimentais e bibliografia.

Conforme pode ser verificado, a curva de calibração experimental tem uma boa correlação com a curva de calibração obtida por NORR *et al.* (2000). Observa-se na Tabela 4.8 que os valores experimentais de condutividade obtidos neste trabalho estão mais próximos dos valores teóricos de condutividade do que os calculados por NORR *et al.* (2000). Os valores da condutividade foram baseados nos valores de condutividade equivalente (Λ) que é a soma das condutividades equivalentes iônica do cátion (λ_o^+) e do ânion (λ_o^-):

$$\Lambda = \sum N\lambda_o^+ + \sum^i N\lambda_o^- \quad (4.4)$$

onde N é a concentração em equivalentes dos respectivos íons.

Tabela 4.8 – Diferença entre a condutividade experimental e a condutividade da referência (NORR *et al.*, 2000)

CONDUTIVIDADE TEÓRICA (mS/cm)	CONDUTIVIDADE EXPERIMENTAL C_E (mS/cm)	CONDUTIVIDADE (NORR <i>et al.</i> , 2000) C_A (mS/cm)	C_E/C_A	$(1-C_E/C_A)$	Condutividade Teórica/ Experimental
23,00	19,78	19,39	0,98	0,02	1,16
22,08	19,06	18,7	0,98	0,02	1,16
21,16	18,33	18,22	0,99	0,01	1,15
20,24	17,61	17,47	0,99	0,01	1,15
19,32	16,87	16,76	0,99	0,01	1,15
18,40	16,13	16,02	0,99	0,01	1,14
17,91	15,38	15,03	0,97	0,03	1,16
16,56	14,63	14,1	0,96	0,04	1,13
15,64	14,25	13,95	0,97	0,03	1,16
14,72	13,49	12,76	0,95	0,05	1,09
13,80	12,73	11,93	0,94	0,06	1,08
12,88	11,96	11,07	0,93	0,07	1,08
11,96	11,2	10,4	0,9	0,1	1,07
11,04	10,41	9,33	0,9	0,1	1,06

4.4.2.2 Testes de Biodegradabilidade para o biodiesel

A Figura 4.10 mostra os resultados dos testes de biodegradabilidade para B100 filtrado e não

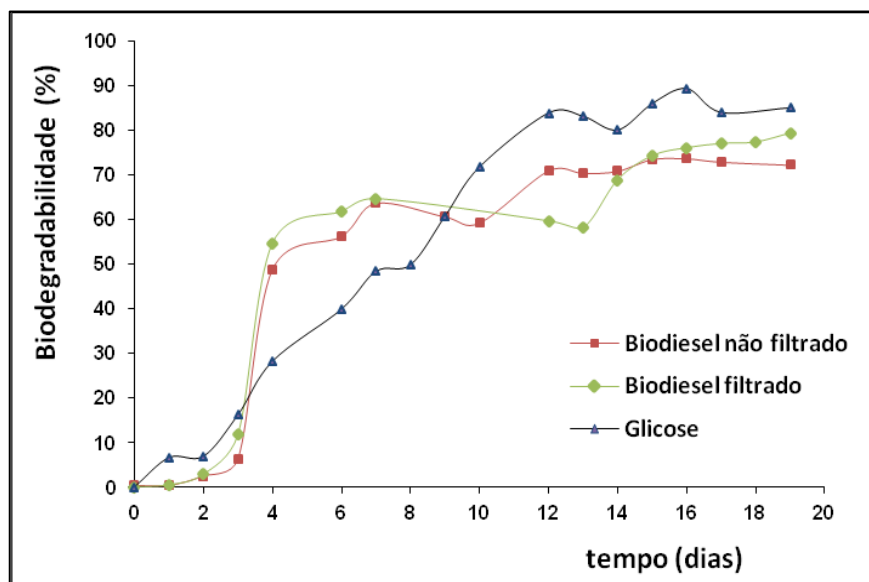


Figura 4.10 - Curva de biodegradabilidade para biodiesel filtrado, biodiesel não filtrado e glicose.

filtrado e glicose, utilizando o procedimento Zahn Wellens modificado. Nota-se, que os resultados para a glicose estão de acordo com a literatura, ou seja, apresentou uma biodegradabilidade superior a 70% em 14 dias (ZANH-WELLENS, 1992).

Quanto ao fato dos testes de biodiesel não filtrado (bruto) e filtrado apresentarem resultados semelhantes, este comportamento já era esperado levando-se em consideração que os microrganismos somente decompõem a fração solúvel dos componentes (DEMELLO et al., 2007; ZHANG et al., 1998; PASQUALINO et al., 2006; LAPINSKIENÉ et al., 2006).

Analisando os dados apresentados na Figura 4.10, verificou-se, para os combustíveis, que houve uma fase de adaptação dos microrganismos nos três primeiros dias, apresentando uma baixa taxa de degradabilidade neste período. No 3º dia de teste, houve um brusco aumento da biodegradabilidade dos biocombustíveis, atingindo valores de 60%. No 8º dia, os compostos mostraram uma biodegradabilidade de aproximadamente 70%. Os resultados confirmaram que o biodiesel é facilmente degradado (PASQUALINO et al., 2006; LAPINSKIENÉ et al., 2006; MARIANO, 2006) e mostram que não há diferença de biodegradabilidade quando se trabalha com o biodiesel filtrado e não filtrado. A baixa degradabilidade da glicose observada nos primeiros dias pode ser explicada pelo inóculo utilizado (lodo de ETE), aclimatado a material orgânico de natureza diversa e mais complexo que a glicose; o mesmo comportamento foi observado e relatado por Amaral (2009).

Acompanhando a depleção de oxigênio no frasco respirométrico, verificou-se que logo após a interrupção da introdução do ar, a concentração de oxigênio dissolvida apresentava um valor médio de 7,4 mgO₂/L. A concentração do oxigênio foi acompanhada no primeiro dia de teste através da introdução de um oxímetro no frasco respirométrico contendo solução filtrada de biodiesel. Observou-se que o oxigênio foi consumido em aproximadamente 17 horas de teste, quando verificou-se que atingiu valores inferiores a 1 mgO₂/L (Figura 4.11).

O fato do biocombustível não alcançar maiores percentagens de biodegradabilidade pode estar relacionado aos baixos índices de oxigênio dissolvido constatados no frasco respirométrico. Além do mais, ZHANG et al. (1998) mostraram que as taxas de mineralização determinadas pelo método de evolução do CO₂ eram menores que a degradação primária determinada pela análise cromatográfica gasosa. Nestes estudos, a degradabilidade indicada pela evolução do CO₂ e análise por cromatografia gasosa foi de 90 e 100%, respectivamente.

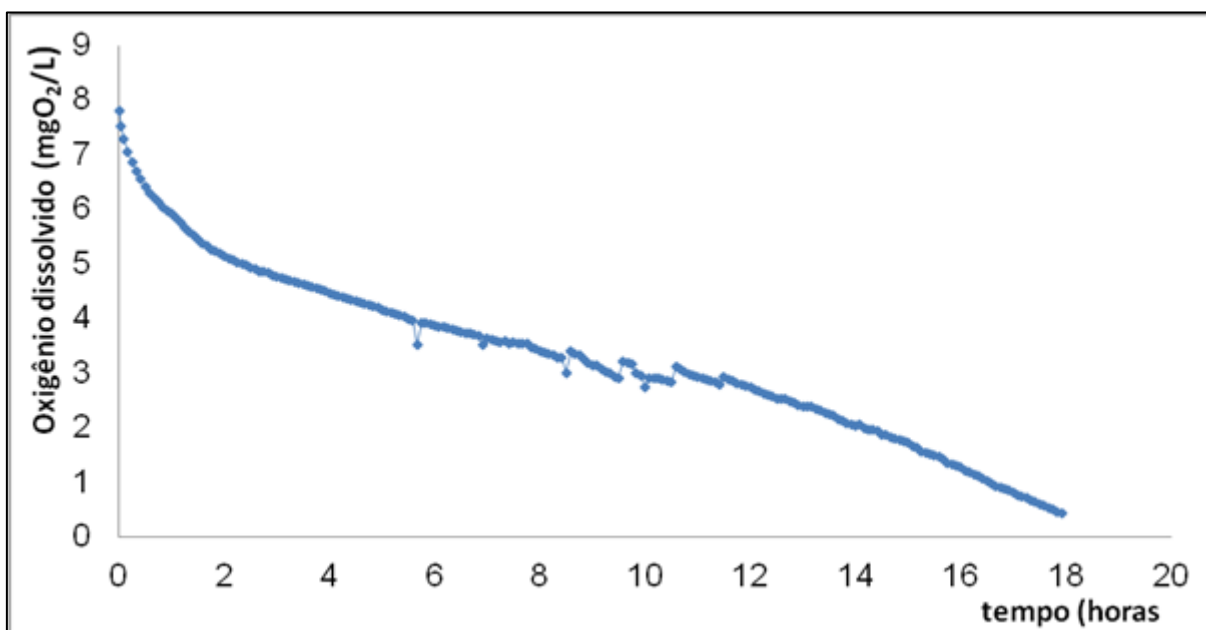


Figura 4.11 - Depleção do oxigênio no frasco respirométrico ao longo do tempo.

O método *Zahn-Wellens modificado* mostrou-se bastante trabalhoso em virtude das trocas contínuas das soluções de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ nas colunas de adsorção, do desgaste das bombas peristálticas, bem como do bombeamento descontínuo de oxigênio.

Uma vez que no processo Fenton homogêneo e nos ensaios de biodegradabilidade a fração solúvel dos óleos é o substrato, foi estabelecido que nos testes subsequentes seriam empregadas sempre as amostras filtradas dos óleos e suas misturas.

4.5 Conclusões

Os dois tipos de biodiesel empregados mostraram diferentes solubilidades entre si, sendo que um deles apresentou uma solubilidade inferior ao diesel nas primeira 20 horas de agitação. Os resultados estão de acordo com a literatura, que mostrou uma falta de padronização de biodiesel proveniente até mesmo de matérias primas semelhantes.

Foram realizados testes de biodegradabilidade somente utilizando amostras de biodiesel, sendo que foram empregadas dois tipos de amostras, filtradas e não filtradas para avaliar o método respirométrico utilizando também amostras filtradas.

Para o preparo da amostra de biodiesel filtrado, uma quantidade de 80g de biodiesel em 1L de água deionizada foi mantida sob 48 h de agitação. Estas condições foram estabelecidas em testes de solubilidade. Foi utilizada uma relação de COT:SSV=1:1 para o cálculo da quantidade de inóculo introduzida.

Os testes de biodegradabilidade realizados com o biodiesel filtrado e não filtrado apresentaram taxas de degradabilidade semelhantes entre si, revelando que, no estudo da biodegradabilidade dos óleos, podem ser utilizados métodos aplicáveis a substâncias solúveis em água ou métodos apropriados a substâncias pouco solúveis. Portanto, como o método *Zahn-Wellens modificado* mostrou-se bastante trabalhoso, optou-se por utilizar o método *Zahn-Wellens* nos testes subsequentes de biodegradabilidade para as diferentes misturas biodiesel/diesel.

Capítulo - V

Condições operacionais

5 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON UTILIZANDO-SE O PLANEJAMENTO FATORIAL E ANÁLISE DE SUPERFÍCIE

5.1 Introdução

O planejamento fatorial é uma importante ferramenta estatística e seu uso é essencial para diferentes amostras e propósitos, pois possibilita determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um processo, como também a visualização das possíveis interações entre as variáveis selecionadas, considerando todos os parâmetros experimentais envolvidos (BARROS *et al.*, 2010).

Para executar um planejamento fatorial, começa-se especificando os níveis em que cada fator deve ser estudado, isto é, os valores dos fatores que serão utilizados para fazer os experimentos. Os planejamentos fatoriais de dois níveis são muito úteis em investigações preliminares, quando deseja-se saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta. Costuma-se identificar os níveis superior e inferior com os sinais (+) e (-), respectivamente.

Para se estudar o efeito de qualquer fator sobre uma dada resposta, é necessário variar o fator de nível e observar o resultado que essa variação produz sobre a resposta. Um planejamento em dois níveis, para k fatores controlados pelo experimentador, exige a realização de 2^k ensaios diferentes.

Os efeitos podem ser classificados em duas categorias: efeitos principais e efeitos de interação. Efeito principal é o efeito causado no sistema por um dos fatores quando seus níveis passam de um valor para outro. Efeito de interação é o efeito causado no sistema em estudo pela interação de fatores.

O planejamento fatorial é um planejamento de primeira ordem e o modelo gerado é linear e, portanto, não fornece os valores críticos (ótimos) que produzem as melhores respostas para as variáveis dependentes, servindo apenas para estudos preliminares do processo.

Portanto, baseando-se em dados da revisão bibliográfica, onde consta que as reações Fenton e foto-Fenton ocorrem em pH ácido, pode-se manter fixo o valor do pH em uma faixa entre 2,5 e 4, não demandando um estudo mais aprofundado. Também mantiveram-se fixos a

temperatura, velocidade de agitação e tempo máximo de reação, adotando os valores ótimos observados na literatura.

Desta forma, ao variar-se somente concentração de H_2O_2 e Fe^{2+} , estabelece-se uma sequência de experimentos de forma que cada variável percorra dois níveis de concentração (alto e baixo), para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados. Pelo fato de se tratar de um planejamento fatorial de duas variáveis ($[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$) e dois níveis, tem-se um total de 2^2 experimentos.

Conforme MONTGOMERY *et al.* (2003), os cálculos dos efeitos no sistema são geralmente apresentados em uma tabela de análise de variância (Tabela 5.1), em que A e B são os fatores, a e b são os níveis dos fatores, r é o número de réplicas, F_0 são os efeitos calculados e F_{tab} são os pontos da distribuição F tabelados para um nível de significância α .

Uma vez identificado o conjunto apropriado de variáveis do processo, o próximo passo costuma ser a otimização do processo, ou seja, a determinação do conjunto de condições de operação para as variáveis do processo, que resulte no melhor desempenho do mesmo.

A metodologia de superfície de resposta (MSR) é uma abordagem de otimização geralmente aplicada em experimentos industriais para encontrar condições ótimas para fatores de delineamento. Na maioria dos problemas em superfície de resposta, a forma do relacionamento entre as variáveis dependentes e independentes é desconhecida. Assim, o primeiro passo é encontrar uma aproximação para o verdadeiro relacionamento entre a variável resposta (y) e as variáveis independentes (fatores). Geralmente utiliza-se de uma regressão polinomial de baixo grau em alguma região das variáveis independentes (MONTGOMERY, 2009).

O modelo de regressão polinomial de primeiro grau é dado por

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + r \quad (5.1)$$

onde, k é o nº de fatores, β_0 é o termo independente; $\beta_1, \dots, \beta_k$ são os coeficientes dos termos lineares; r é o resíduo e $x_1, \dots, x_k$ são as variáveis que influenciam na resposta de interesse y .

Tabela 5.1- Análise de Variância

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F ₀	F _{tab}
A	SQ _A	a-1	MQ _A =SQ _A /(a-1)	MQ _A /MQ _E	F α,a-1,ab(r-1)
B	SQ _B	b-1	MQ _B =SQ _B /(b-1)	MQ _B /MQ _E	F α,b-1,ab(r-1)
Interação	SQ _{AB}	(a-1)(b-1)	MQ _{AB} =SQ _{AB} /(ab-1)	MQ _{AB} /MQ _E	F α,(a-1)(b-1),ab(r-1)
Erro	SQ _E	ab(r-1)	MQ _E =SQ _E /(r-1)		
Total	SQ _T	abr-1			

onde,

$$SQ_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^r y_{ijk}^2 - \frac{y_{...}^2}{abr} ,$$

$$y_{...} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^r y_{ijk}$$

$$SQ_A = \sum_{i=1}^a \frac{y_{i..}^2}{br} - \frac{y_{...}^2}{abr} ,$$

$$y_{i..} = \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^r y_{ijk}$$

$$SQ_B = \sum_{j=1}^b \frac{y_{.j.}^2}{ar} - \frac{y_{...}^2}{abr} ,$$

$$y_{.j.} = \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^r y_{ijk}$$

$$SQ_{AB} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{y_{ij.}^2}{r} - \frac{y_{...}^2}{abr} - SQ_A - SQ_B ,$$

$$y_{ij.} = \sum_{k=1}^r y_{ijk}$$

$$SQ_E = SQ_T - SQ_{AB} - SQ_A - SQ_B$$

e y é a variável resposta.

Se houver curvatura no sistema (não linearidade) então um polinomial de maior grau tem de ser usado, tal como o modelo de segunda ordem.

O modelo de segunda ordem é dado por:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j>i}^k \beta_{ij} x_i x_j + r \quad (5.2)$$

$\uparrow$
Efeito Linear

$\uparrow$
Efeito Quadrático

$\uparrow$
Efeito Interação

onde, β_0 é o termo independente; β_i são os coeficientes dos termos lineares; β_{ij} são os coeficientes de interação, r é o resíduo e x_i e x_j são as variáveis que influenciam na resposta de interesse y .

Naturalmente, é improvável que um modelo polinomial seja uma aproximação razoável da relação funcional verdadeira sobre o espaço inteiro das variáveis independentes, porém, para uma região relativamente pequena, elas geralmente funcionarão muito bem.

Existem dois tipos principais de experimentos de superfície de resposta: Planejamento composto central (PCC) e Planejamento Box-Behnken. As diferenças entre estes planejamentos são o número de experimentos e combinações dos níveis empregados. O PCC pode descrever a maioria dos processos e é um planejamento popular para ajustar superfícies de resposta de segunda ordem (KASIRI & KHATAEE, 2011).

O PCC, também denominado de configuração “estrela”, consiste de um planejamento fatorial completo 2^k , para k fatores, com réplicas no ponto central e $2k$ planejamentos axiais. O PCC pode se tornar rotacionável escolhendo-se apropriadamente o espaçamento axial α . Se o planejamento for rotacionável (PCCR), o desvio padrão da resposta prevista será constante em todos os pontos que estiverem à mesma distância do centro do planejamento e a melhor escolha de α pode ser calculada pela relação $\alpha = (k)^{1/2}$, onde k é o número de fatores em análise. Para o caso de $k = 2$, $\alpha = (2)^{1/2} = 1,414$ (MONTGOMERY, 2009).

Planejamento fatorial e metodologia de superfície de resposta têm sido utilizadas para otimizar as reações Fenton e Foto-Fenton, com análise da influência das variáveis independentes sobre a variável dependente, e indicando as melhores condições operacionais (ELMOLLA & CHAUDHURI, 2010; MATER *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2009; HASAN *et al.*, 2011).

Neste capítulo, foi estudada a influência das variáveis $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ no tratamento de efluente contaminado com biodiesel (B100) ou diesel (B0) por processo Fenton e foto-Fenton utilizando-se o planejamento fatorial, como também, foram selecionadas as condições ótimas experimentais, dentre as regiões testadas, utilizando-se Planejamento composto central (PCC). O estudo do presente capítulo servirá de subsídio no tratamento de efluentes contaminados com misturas biodiesel e diesel pelo processo Fenton e foto-Fenton.

5.2 Objetivos

O objetivo geral consistiu em verificar as melhores condições operacionais para o tratamento do B0 e B100 pelo processo Fenton e foto-Fenton, dentre as opções propostas e testadas.

Como objetivos específicos destacam-se:

- Realizar um planejamento estatístico dos experimentos, utilizando-se um Estudo de Planejamento Fatorial;
- Otimizar os resultados obtidos no planejamento Fatorial empregando Metodologias de Superfície de Resposta (RSM).

5.3 Materiais e Métodos

5.3.1 Preparação das amostras

Para os testes desse capítulo, foram preparadas amostras de B100e B0, adotando-se o procedimento descrito no teste respirométrico para preparação de soluções filtradas (item 4.3.5.2).Foram utilizados Biodiesel tipo 2 e tipo 3.

5.3.2 Processo Fenton

5.3.2.1 Montagem e procedimento

Os ensaios por processo Fenton, tendo como variáveis $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ em níveis DQO: $[H_2O_2]$: $[Fe^{2+}]$ = 1:4:2 (-) e 1:8:4 (+), foram executados em duplicata, portanto, foram realizados oito experimentos para cada amostra.

Os oito experimentos de cada amostra foram realizados simultaneamente, utilizando um sistema composto por 8 béqueres de 1 L,contendo 0,5 Lde soluções de B0 ou B100. Os béqueres foramenvolvidos e tampadoscom papel de alumínio de forma a evitar interferências causadas pela luz. Os experimentos foram realizados em agitadores*Jar-test* (PoliControl, modelo Floc Control II) de 6 e 3 posições(Figura 5.1).

Como fonte de radicais hidroxila, utilizaram-se íons ferrosos e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 5%). Após o ajuste do pH inicial da amostra entre 3,5 e 4 através de adição de solução 0,1 N

de H_2SO_4 , iniciou-se a agitação (150 rpm) e em seguida, foram adicionadas quantidades de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ P.A. em pó e H_2O_2 5% previamente definidas, levando-se em consideração a matéria orgânica presente na solução. dado que foi obtido pela análise da DQO inicial de solução de B0 e B100. A temperatura foi mantida a 25°C . Após o término de cada teste, foram retiradas alíquotas das amostras para determinação do valor do peróxido de hidrogênio residual. Amostras coletadas para análise de DQO foram neutralizadas com solução de NaOH 5% e em seguida, foi adicionada catalase para inativação do peróxido de hidrogênio residual.

As amostras foram filtradas a vácuo utilizando membrana de fibra de vidro 45 mm (marca Sartorius) para remoção do ferro precipitado na etapa de neutralização.



Figura 5.1 - Montagem no *jar-test* de 6 posições utilizado nos experimentos com Fenton.

5.3.2.1.1 Planejamento Fatorial dos experimentos

Para B0, os valores correspondentes aos níveis alto e baixo para as variáveis estudadas, $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$, foram especificados levando-se em consideração as concentrações utilizadas por Galvão *et al.* (2006) e Deng & Englehardt (2006). Galvão *et al.* (2006) empregaram na oxidação de B0 por processo Fenton e foto-Fenton $[H_2O_2]=1700$ mg/L.

Tendo em vista a dosagem de H_2O_2 proposta por Deng & Englehardt (2006) para oxidação de compostos orgânicos em geral (1000 mg/L de H_2O_2 para DQO = 470,6 mg/L) e a concentração de H_2O_2 empregada por Galvão *et al.* (2006) na oxidação do B0 por processos Fenton e foto-Fenton ($[H_2O_2]=1700$ mg/L), estabeleceram-se as seguintes concentrações para os níveis baixos e altos de $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$: $[H_2O_2]= 640$ mg/L(-) e 1280 mg/L(+) e $[Fe^{2+}] = 320$ mg/L(-) e 640 mg/L(+) para B100; $[H_2O_2]= 400$ mg/L(-) e 800 mg/L(+) e $[Fe^{2+}] = 200$ mg/L(-) e 400 mg/L(+) para B0. Ou seja, uma relação de DQO₀: $[H_2O_2]$: $[Fe^{2+}] = 1:4:2$ (-) e 1:8:4 (+) tanto para o B0 como para B100.

Os níveis de variação dos fatores no planejamento fatorial do B0 e B100 estão apresentados na Tabela 5.2 e 5.3 respectivamente.

Tabela 5.2 - Níveis de variação dos fatores $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ no planejamento fatorial 2^2 para os ensaios de Fenton para B0. DQO₀: $[H_2O_2]$: $[Fe^{2+}] = 1:4:2$ (nível baixo) e 1:8:4 (nível alto), pH = 3.5; t=2h; DQO₀= 100 mgO₂/L.

Teste	Nível		$[H_2O_2]$ mg/L)	$[Fe^{2+}]$ (mg/L)	$[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$
	$[H_2O_2]$	$[Fe^{2+}]$			
1	-	-	400	200	2
2	-	+	400	400	1
3	+	-	800	200	4
4	+	+	800	400	2
5	-	-	400	200	2
6	-	+	400	400	1
7	+	-	800	200	4
8	+	+	800	400	2

Tabela 5.3- Níveis de variação dos fatores $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ no planejamento fatorial 2^2 para os ensaios de Fenton para B100. $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:4:2$ (nível baixo), e $1:8:4$ (nível alto), $pH = 3.5$; $t=2h$; $DQO_0 = 160 \text{ mgO}_2/\text{L}$.

Teste	Nível		$[H_2O_2]$ (mg/L)	$[Fe^{2+}]$ (mg/L)	$[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$
	$[H_2O_2]$	$[Fe^{2+}]$			
1	-	-	640	320	2
2	-	+	640	640	1
3	+	-	1280	320	4
4	+	+	1280	640	2
5	-	-	640	320	2
6	-	+	640	640	1
7	+	-	1280	320	4
8	+	+	1280	640	2

5.3.2.1.2 Análise de Superfície

Utilizou-se o Planejamento composto central rotacional (PCCR) para a análise da superfície de resposta, determinando as faixas ótimas de operação e modelagem matemática para as variáveis independentes $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$.

Levando-se em consideração os resultados obtidos no planejamento fatorial, foram reduzidas as quantidades de peróxido e ferro, utilizando-se as seguintes proporções $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$ e estabelecendo-se os seguintes níveis: para B0, $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{+2}] = 1:1:0,5$ (nível baixo), $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{+2}] = 1:2:1$ (nível alto); para B100, $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{+2}] = 1:0,5:0,25$ (nível baixo), $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{+2}] = 1:1:0,5$ (nível alto). A matriz utilizada no PCCR está apresentada na Tabela 5.4 para B0 e Tabela 5.5 para B100.

As equações da superfície de resposta obtidas foram verificadas através da análise de variância (ANOVA). Os modelos determinados foram testados para falta de ajuste fazendo teste F através de ANOVA e teste t dos coeficientes relativos aos seus erros padrão. Foi utilizada a ferramenta estatística Anova do programa MINITAB® Release 15 Statistical Software (Minitab Inc), que doravante será citada como MINITAB.

Tabela 5.4- Níveis de variação dos fatores $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ no PCCR 2² para os ensaios de Fenton para B0. DQO₀: $[H_2O_2]$: $[Fe^{2+}]$ = 1:1:0,5 (nível baixo), e 1:2:1(nível alto), DQO₀= 100 mgO₂/L;), pH = 3.5; t=2h

Teste	Nível		$[H_2O_2]$ mg/L)	$[Fe^{2+}]$ (mg/L)	$[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$
	$[H_2O_2]$	$[Fe^{2+}]$			
1	0	+1,414	150	110	1,4
2	0	0	150	75	2
3	-1	-1	100	50	2
4	+1	+1	200	100	2
5	+1,414	0	220	75	2,9
6	+1	-1	200	50	4
7	0	0	150	75	2
8	0	-1,414	150	39,7	3,8
9	0	0	150	75	2
10	0	0	150	75	2
11	0	0	150	75	2
12	-1,414	0	79,29	75	1,1
13	-1	+1	100	100	1

Tabela 5.5- Níveis de variação dos fatores $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ no PCCR 2² para os ensaios de Fenton para B100. DQO₀: $[H_2O_2]$: $[Fe^{2+}]$ = 1:0,5:0,25 (nível baixo), e 1:1:0,5(nível alto), DQO₀= 520 mgO₂/L; pH = 3.5; t=2h.

Teste	Nível		$[H_2O_2]$ (mg/L)	$[Fe^{2+}]$ (mg/L)	$[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$
	$[H_2O_2]$	$[Fe^{2+}]$			
1	+1	-1	520	130	4
2	-1	+1	260	260	1
3	-1	-1	260	130	2
4	0	0	390	195	2
5	0	0	390	195	2
6	0	0	390	195	2
7	-1,414	0	206	195	1.1
8	+1,414	0	574	195	2,9
9	0	0	390	195	2
10	0	+1,414	390	287	1,4
11	0	0	390	195	2
12	0	-1,414	390	103	3.8
13	+1	+1	520	260	2

5.3.2.2 Resultados

5.3.2.2.1 Determinação dos fatores significativos do processo

a) Amostras de B0

Estão apresentados, na Tabela 5.6, os resultados da redução da DQO obtidos durante os testes de tratamento do B0.

Tabela 5.6- Matriz Planejamento Fatorial 2^2 empregada nos testes de Fenton do B0, para as variáveis $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ e o valor da variável resposta DQO. Relação $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe] = 1:4:2$ e $1:8:4$ para níveis baixo e alto. $DQO_0 = 100 \text{ mgO}_2/\text{L}$; $\text{pH} = 3.5$; $t = 2\text{h}$

Teste	Nível			Remoção DQO (%)	H_2O_2 Residual (%)
	$[H_2O_2]$	$[Fe^{2+}]$	$[H_2O_2]: Fe^{+2}$		
1	400	200	2	66	5,5
2	400	400	1	91	5,5
3	800	200	4	74	8
4	800	400	2	94	5,5
5	400	200	2	67	5,5
6	400	400	1	87	5,5
7	800	200	4	73	8
8	800	400	2	88	11

Para estes dados, a análise de variância está descrita na Tabela 5.7. Ou seja, para um nível de confiança de 95%, pode-se afirmar que o valor de DQO sofreu influências somente da concentração de Fe^{2+} .

Na Figura 5.2, apresenta-se a estimativa dos efeitos principais referentes aos fatores envolvidos no processo por Fenton para o B0 e suas respectivas interações sobre a variável resposta. Para obtenção destas estimativas foi utilizado o programa MINITAB.

No gráfico dos efeitos principais (5.2a), observa-se que o aumento da concentração de $[Fe^{+2}]$ e $[H_2O_2]$ favoreceu a redução da DQO, verificando-se que, ao se variar o nível da $[Fe^{+2}]$ e $[H_2O_2]$, a concentração dos íons ferrosos apresentou um maior impacto sobre a redução da DQO que a concentração do peróxido de hidrogênio.

Tabela 5.7– Análise da variância para o B0

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F ₀	F _{tab}
[H ₂ O ₂]	7,66	1	7,66	3,87	F(1;8;0,05)= 5,32
[Fe ⁺²]	137,3	1	137,3	69,39	F(1;8;0,05)= 5,32
[H ₂ O ₂][Fe ⁺²]	1,87	1	1,87	0,95	F(1;8;0,05)= 5,32
Resíduo	15,83	8	1,97875	1	
Total	162,34	11			

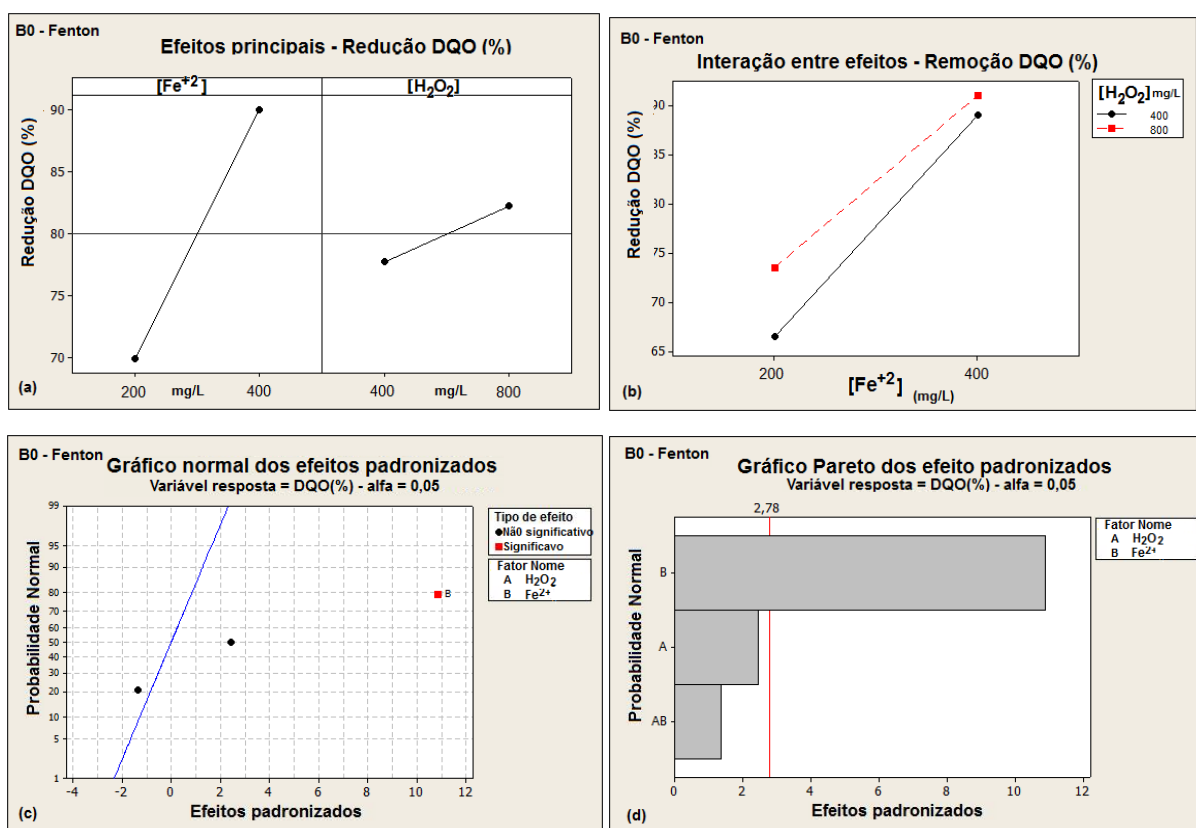


Figura 5.2- (a) Gráfico de efeitos principais, (b) Interações entre efeitos, (c) Gráfico de Probabilidade Normal em função dos efeitos padronizados e (d) Gráfico de Pareto para a resposta para a variável resposta no tratamento por Fenton de amostra de B0. DQO₀=100mg/L; pH=3,5; t=2 h.DQO₀: [H₂O₂]:[Fe²⁺]= 1:4:2 (nível baixo), e 1:8:4(nível alto).

Como foi utilizada uma quantidade elevada de [Fe²⁺] nos dois níveis desta variável, [H₂O₂]:[Fe²⁺] = 2, confirmou-se o favorecimento da redução da DQO quando se aumentou a [Fe²⁺], principalmente, no que diz respeito às características coagulantes dos íons ferrosos.

O gráfico (5.2b) apresenta uma pequena interação entre as concentrações de íons ferrosos e

peróxido de hidrogênio, mostrando que o efeito do aumento da concentração dos íons ferrosos sobre a resposta é um pouco maior quando a reação ocorre em concentrações mais baixas de peróxido de hidrogênio. As duas maiores respostas foram obtidas quando se trabalhou com concentrações de Fe^{+2} e peróxido de hidrogênio no nível máximo, apesar da diferença entre a remoção da DQO obtida nos dois níveis de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ utilizados ter sido pequena, principalmente no nível alto da $[\text{Fe}^{+2}]$.

Nos gráficos, Normal e de Pareto (Gráficos (c) e (d)), pode-se verificar que para um nível de $\alpha = 0,05$, somente a concentração dos íons ferrosos apresentou significância na redução do DQO.

Antes que sejam adotadas as conclusões obtidas por meio da análise de variância é essencial que a adequação do modelo seja verificada por meio da análise de resíduos. Para o diagnóstico residual, basicamente podem ser utilizados os seguintes gráficos:

- Gráfico normal: avalia a qualidade de um modelo e deve ser compatível com o que se espera de uma amostra aleatória extraída de uma distribuição normal de média zero, ou seja, deve aproximar-se de uma reta passando pelo ponto $(x,z) = (0,0)$.
- Histograma: também auxilia na avaliação da distribuição de probabilidade do erro.
- Diagrama de dispersão dos resíduos contra os valores preditos, para verificar não linearidade, não-constância de variância e “outliers”; os residuais devem estar dispersos aleatoriamente em torno de zero (Valor Calculado: valor estimado por meio do modelo de regressão).
- Diagrama de dispersão dos resíduos contra o tempo ou ordem de coleta para verificar se existe correlação entre os erros; o modelo de variância assume que as observações são independentes, com distribuição normal de mesma variância entre cada nível.

A análise de resíduos pode ser observada na Figura 5.3.

O gráfico de Probabilidade Normal (a) apresenta uma distribuição dos resíduos em torno da reta, indicando pequenas perturbações na hipótese da normalidade, mas bem aproximada a distribuição normal. No gráfico de Resíduos *versus* Valores Calculados (b) observa-se um padrão não aleatório, indicando problemas na hipótese da normalidade. O gráfico (c) sugere

que a distribuição dos resíduos não segue uma distribuição normal, visto que existe uma tendência dos dados à direita do ponto 0. Deve-se verificar o ajuste de um modelo mais complexo.

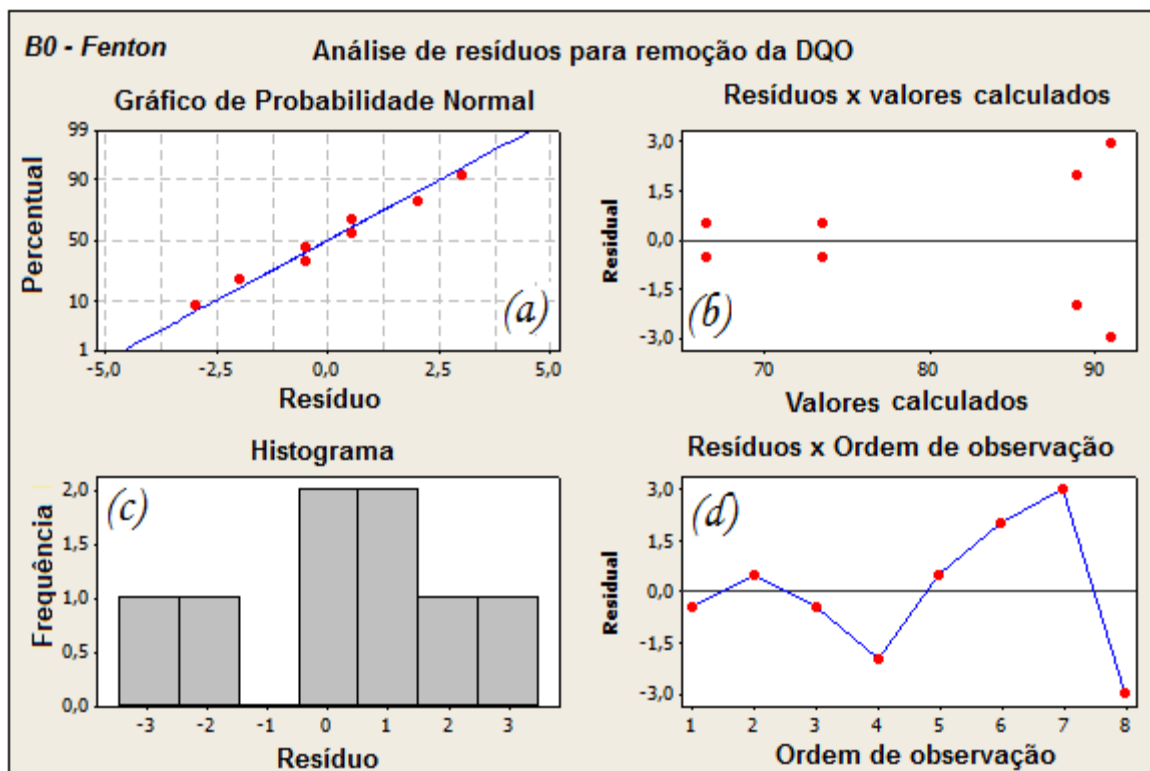


Figura 5.3 - Análise de resíduos para a resposta da redução da DQO no processo por Fenton para B0.

b) Amostras B100

Na Tabela 5.8 estão apresentados os resultados da redução da DQO e do peróxido de hidrogênio residual, obtidos após 2 h de oxidação do B100 utilizando Fenton, nas 4 possíveis situações dos níveis escolhidos.

Para este biocombustível, na Tabela 5.9 está representada a análise de variância.

Ou seja, para nível de confiança de 95%, pode-se afirmar que o valor da redução da DQO sofreu influência somente da concentração de Fe^{2+} visto que $F_0 > F_{\text{tab}}$.

Tabela 5.8– Matriz Planejamento Fatorial 2² empregada nos testes de Fenton do B100, para as variáveis [H₂O₂] e [Fe²⁺] e o valor da variável resposta DQO. Relação DQO₀: [H₂O₂]: [Fe²⁺] = 1:4:2 e 1:8:4 para nível baixo e alto. DQO₀= 160 mgO₂/L; pH = 3.5; t=2h

Teste	Nível			Remoção DQO (%)	H ₂ O ₂ Residual (%)
	[H ₂ O ₂]	[Fe ⁺²]	[H ₂ O ₂]: [Fe ⁺²]		
1	640	320	2	97	19
2	640	640	1	99	14
3	1280	320	4	92	37
4	1280	640	2	100	24
5	640	320	2	93	22
6	640	640	1	99	14
7	1280	320	4	89	39
8	1280	640	2	100	15

Tabela 5.9 - Análise da Variância para o B100

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Fo	Ftab
[H ₂ O ₂]	6,125	1	6,125	1,96	F(1;4;0,05)= 7,71
[Fe ⁺²]	91,125	1	91,125	29,16	F(1;4;0,05)= 7,71
[H ₂ O ₂][Fe ⁺²]	15,125	1	15,125	4,84	F(1;4;0,05)= 7,71
Resíduo	12,5	4	3,125	1	
Total	124,87	7			

Na Figura 5.4, apresenta-se a estimativa dos efeitos principais referentes aos fatores envolvidos no processo por Fenton para o B100 e suas respectivas interações sobre a resposta redução da DQO. Para obtenção destas estimativas foi utilizado o programa MINITAB.

No gráfico 5.4(a), verifica-se que a concentração dos íons ferrosos apresenta um efeito principal maior que a concentração do peróxido de hidrogênio na remoção da DQO. Isso pode ser facilmente observado graficamente porque a linha correspondente aos íons ferrosos, que conecta as respostas médias quando ocorre mudança do nível mais baixo para o nível mais alto, exibe uma inclinação maior que a linha do peróxido de hidrogênio.

Analisando-se o efeito da concentração de H_2O_2 nos limites extremos, o aumento deste fator do nível de 640 mg/L para o mais alto (1280 mg/L) reduziu a eficiência de remoção de DQO. Esta redução pode ser explicada pelo fato de que, o excesso de solução de peróxido de hidrogênio no meio reacional estaria favorecendo o sequestro de radical hidroxila por H_2O_2 e recombinação de radicais hidroxila, gerando radicais com menor poder oxidante (EMAMI *et al.*, 2010). O aumento da concentração de Fe^{+2} causa aumento na velocidade da reação de Fenton, fazendo com que a concentração de H_2O_2 diminua rapidamente, portanto minimizando o sequestro de $\bullet\text{OH}$ (VILLA *et al.*, 2008).

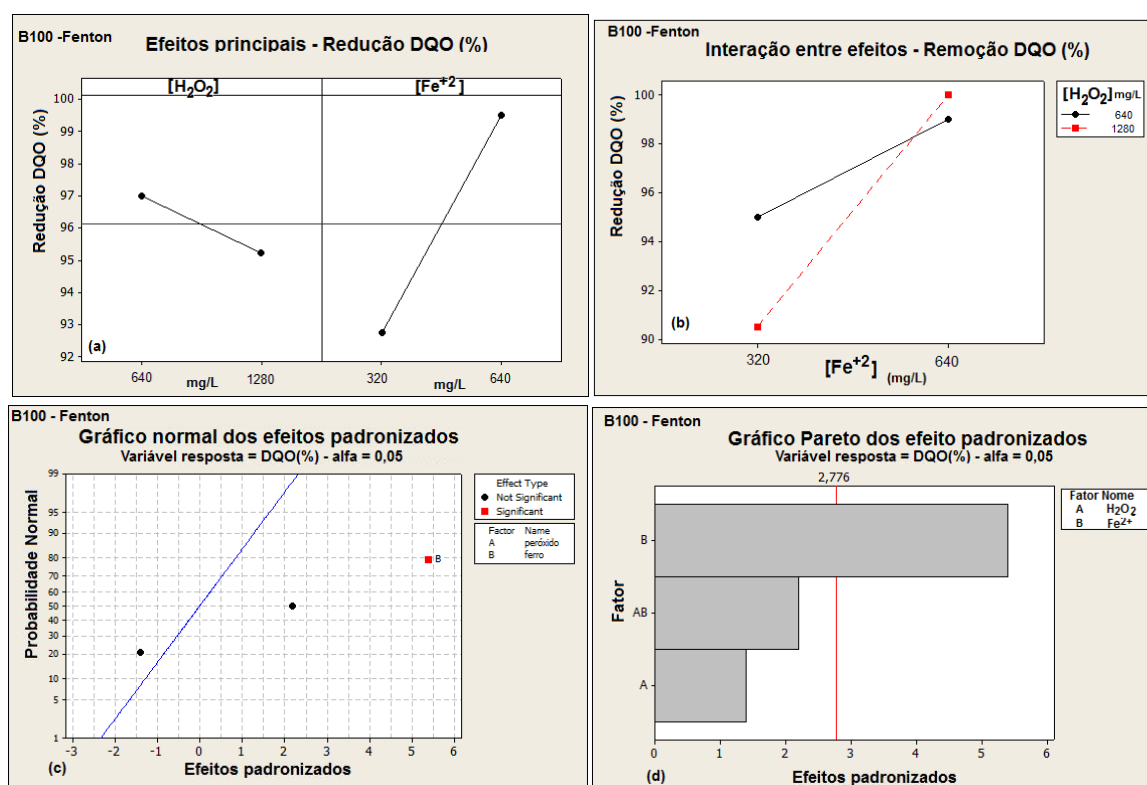


Figura 5.4 - (a) Gráfico de efeitos principais (b) Interações entre efeitos, (c) Gráfico de Probabilidade Normal em função dos efeitos padronizados e (d) Gráfico de Pareto para a resposta para a variável resposta no tratamento por Fenton de amostra de B100. $\text{DQO}_0 = 160 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3,5$, $t = 2 \text{ h}$. $\text{DQO}_0 : [\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{Fe}^{2+}] = 1:4:2$ (nível baixo), e $1:8:4$ (nível alto).

Emboratenha sido verificado que a concentração dos íons ferrosos apresenta uma influência significativa na remoção do DQO, comparando com o peróxido de hidrogênio, é muito importante verificar se há interação entre os dois fatores (concorrência das retas no gráfico de Interações entre Efeitos). Como uma interação, em princípio, pode aumentar ou diminuir os efeitos principais, avaliar estas possibilidades é extremamente importante.

O gráfico da interação, 5.4(b), mostra o impacto que os níveis de um fator pode apresentar sobre o outro, quando seus valores são modificados. A interação entre íons ferrosos e peróxido de hidrogênio aparece como duas linhas com inclinações nitidamente diferentes. O efeito do aumento da concentração dos íons ferrosos sobre a resposta é maior quando a reação ocorre em concentrações mais baixas de peróxido de hidrogênio (linha contínua). As duas maiores respostas foram obtidas quando se trabalhou com concentrações do Fe^{+2} no nível máximo, entretanto, nessas condições, ao se aumentar a concentração de peróxido de hidrogênio do nível baixo para o nível alto, obteve-se um pequeno aumento na remoção da matéria orgânica na oxidação do B100. Este fato sugere que as quantidades de peróxido de hidrogênio empregadas em nível baixo foram suficientes para a geração de radicais $\bullet\text{OH}$ para o ataque da matéria orgânica passível de oxidação, sendo a $[\text{Fe}^{+2}]$ limitante.

Os principais efeitos, bem como as interações das variáveis, podem ser também avaliados analisando o gráfico de Pareto, onde são apresentadas barras horizontais correspondentes aos valores absolutos dos efeitos estimados, sendo seccionado por uma linha vertical correspondente a um intervalo de confiança correspondente ao nível de significância. Efeitos que ultrapassam esta linha de referência devem ser considerados como significativos sobre a resposta analítica.

Nos gráficos de Pareto (Gráficos 5.4(d)), pode-se verificar que para um nível de $\alpha = 0,05$, somente a concentração dos íons ferrosos apresentou significância na redução da DQO. No gráfico normal dos efeitos (Gráfico 5.4(c)), pode-se observar que a concentração de peróxido de hidrogênio e interação apresentam um efeito sem significado físico, pois seus valores se ajustam a uma reta que cruza a probabilidade acumulada de 50% próxima ao ponto zero do eixo das abscissas, enquanto o valor da concentração dos íons ferrosos encontra-se afastado da região central. Isto corrobora os resultados obtidos na análise de variância.

A análise de resíduos pode ser observada na Figura 5.5.

O gráfico de Probabilidade Normal (a) tem pontos que não se situam exatamente ao longo de uma reta que passa pelo centro do gráfico, o que indica algum problema com a hipótese de normalidade para a resposta percentual. O gráfico de Resíduos *versus* Valores Calculados (b) apresentando pontos com constância da variância ao longo do eixo zero, observando um padrão não aleatório, com um tipo de relacionamento entre a magnitude dos resíduos e os valores ajustados. O gráfico (c) sugere que a distribuição dos resíduos não segue

uma distribuição normal, visto que existe uma tendência dos dados à direita do ponto 0. Quanto ao efeito devido à ordem de coleta dos dados, gráfico (d), as observações não apresentaram algum tipo de dependência entre si e os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno do zero.

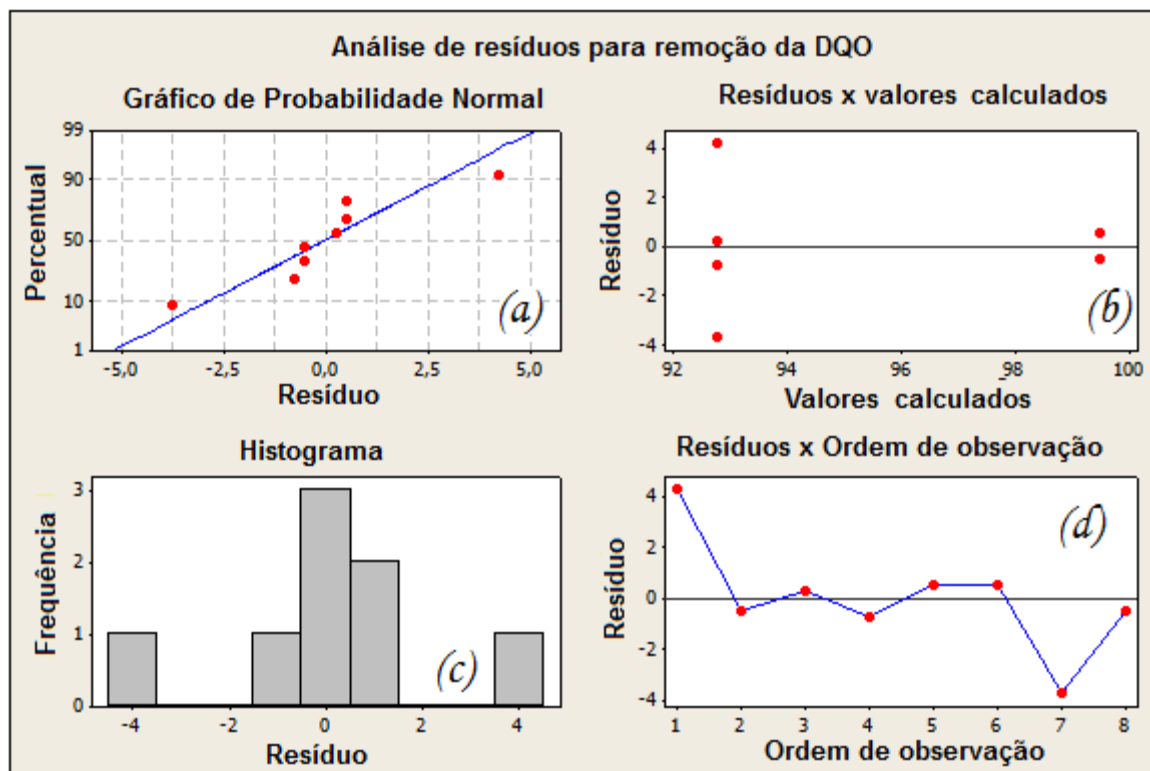


Figura 5.5 - Análise de resíduos para a resposta da redução da DQO no tratamento por Fenton de amostra de B100.

A partir desses resultados verifica-se que o modelo linear aparentemente não é o mais adequado, pois há evidência de falta de ajuste, pois para um nível de confiança de 95%, os valores tabelados do teste F para $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$ e interação é 7,71, sendo que o F_0 para $[Fe^{2+}]$ é maior que o tabelado (29,16).

Além do mais, no exame do gráfico de resíduos do modelo, mostrado na Figura 5.5, pode-se observar a existência de uma tendência nos resíduos. Isso levanta dúvidas sobre a adequação do modelo testado, pois pode indicar a presença de um efeito das variáveis sobre a resposta experimental que não está sendo adequadamente modelado. Neste caso, deve-se verificar o ajuste de um modelo mais complexo, no caso, o modelo quadrático.

Conforme observado nas Tabelas 5.6 e 5.8, detectou-se a presença de elevados teores de peróxido residual nas amostras finais dos testes com B0 e B100, variando entre 5 e 40% da quantidade adicionada.

5.3.2.2.2 Análise de superfície de resposta

a) Amostras de B0

No estudo de planejamento fatorial, observou-se que o aumento da $[H_2O_2]$ pouco favoreceu a redução da DQO. Portanto, no estudo de resposta de superfície utilizou-se uma quantidade menor de reagentes para se conhecer como as variáveis de interesse influenciariam a redução da DQO neste espaço, e não somente em regiões otimizadas. A matriz do delineamento composto central rotacional empregada nos planejamentos de superfície de resposta para o B0, está apresentada na tabela 5.10.

Antes de se realizar o estudo de otimização, foram traçados os gráficos dos efeitos principais sobre a remoção da DQO (Figura 5.6). Observa-se que, na faixa de concentração de peróxido de hidrogênio estudada nesta etapa, o aumento da concentração do peróxido de hidrogênio promoveu um aumento da remoção da DQO. Já quanto à variação da concentração dos íons ferrosos, verificou-se que o aumento da concentração destes íons favoreceu a reação de oxidação até que atingisse certo valor, não contribuindo para sua melhoria a partir desse nível. Isto confirmou indícios apontados no estudo de planejamento fatorial, ou seja, a elevada remoção da DQO quando se trabalhou com altas concentrações de $[Fe^{2+}]$, deveu-se provavelmente, às características coagulantes dos íons ferrosos.

Os 13 pontos experimentais foram delineados para permitir a avaliação dos modelos linear e quadrático.

Os resultados dos modelos lineares e quadráticos estão apresentados nos Apêndices 1, 2, 3 e 4.

O modelo quadrático se ajustou melhor que o modelo linear aos dados experimentais, que mostrou um valor de coeficiente de determinação (R^2) de 0,86, assegurando o ajustamento satisfatório do modelo de regressão de segunda ordem com os dados experimentais (Apêndice 4). O teste de falta de ajuste não foi significativo ($p > 0,05$), indicando um bom ajuste dos dados experimentais (Apêndice 3).

Tabela 5.10 - Matriz de delineamento composto central rotacional 2^2 e valores da variável resposta empregada nos ensaios Fenton para B0. $DQO_0 = 100 \text{ mgO}_2/\text{L}$; $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1:0,5$ (nível baixo), $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:2:1$ (nível alto), $pH=3,5$, 150rpm

Teste	Nível		$[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$	$[H_2O_2]$ mg/L	$[Fe^{2+}]$ mg/L	Remoção DQO (%)	Peróxido Residual (%)
	$[H_2O_2]$	$[Fe^{2+}]$					
1	0	+1,414	1,36	150	110	53	0
2	0	0	2	150	75	45	0
3	-1	-1	2	100	50	34	0
4	+1	+1	2	200	100	56	3,74
5	+1,414	0	2,94	220	75	58	2,25
6	+1	-1	4	200	50	54	0
7	0	0	2	150	75	58	0
8	0	-1,414	3,78	150	39,7	39	8,22
9	0	0	2	150	75	55	0
10	0	0	2	150	75	55	0
11	0	0	2	150	75	56	0
12	-1,414	0	1,06	79	75	40	-
13	-1	+1	1	100	100	49	-

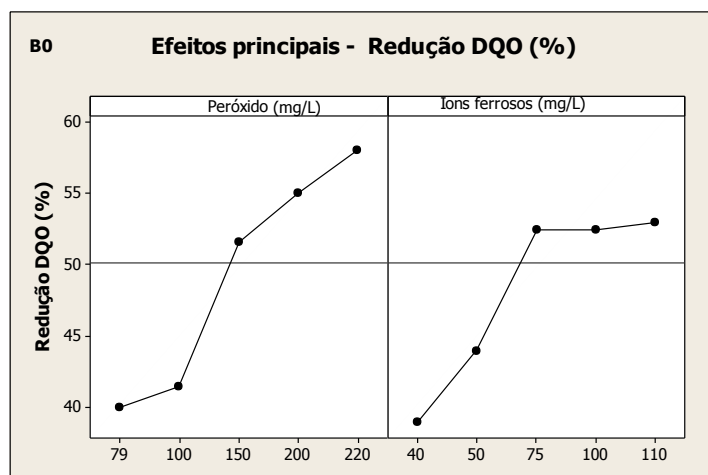


Figura 5.6 - Gráfico dos efeitos principais para $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ sobre a redução da DQO por processo Fenton. $DQO_0 = 100 \text{ mgO}_2/\text{L}$; $DQO:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1:0,5$ (nível baixo), $DQO:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:2:1$ (nível alto), $pH=3,5$, 150rpm.

Portanto, uma equação polinomial de segunda ordem foi utilizada para correlacionar a redução da DQO e os fatores de interesse $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$.

$$y = -62,246 + 0,59x_1 + 1,465x_2 - 0,0009x_1^2 - 0,0059x_2^2 - 0,0026x_1x_2 \quad (5.1)$$

onde as variáveis independentes $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ estão representadas por x_1 e x_2 , e a variável resposta por y .

A solução da equação 5.1 (apresentada no Apêndice 5) mostra que o valor do ponto ótimo para $[H_2O_2] = 254 \text{ mg/L}$ e $[Fe^{2+}] = 74 \text{ mg/L}$ forneceu um valor de redução DQO = 57%.

Baseando-se na função polinomial do modelo quadrático, foram traçados os gráficos de superfícies de resposta (3D) e de contorno (2D), conforme apresentado na Figura 5.7. O gráfico de superfície de resposta proporciona um método para prever a eficiência da redução da DQO para diferentes valores das variáveis testadas e o gráfico de contorno auxilia na identificação do tipo das interações entre estas variáveis.

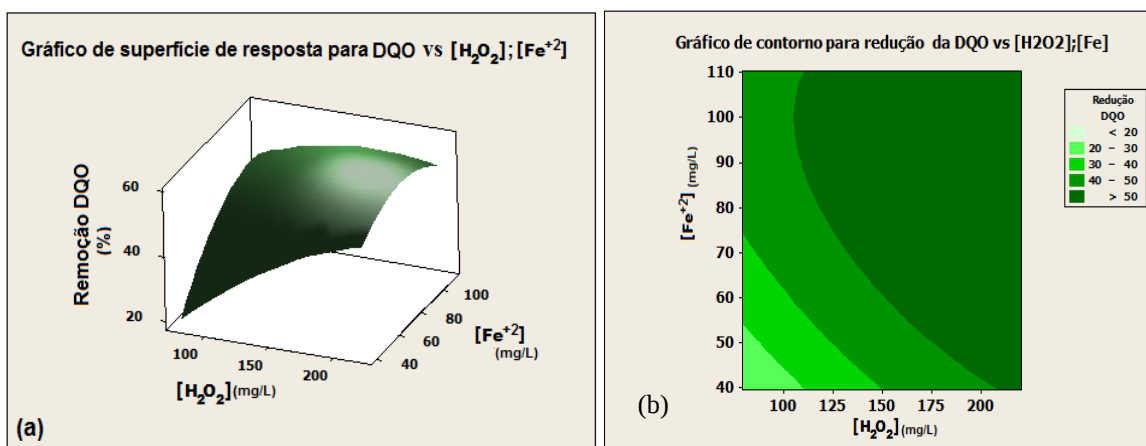


Figura 5.7 (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para remoção de DQO em função da concentração de H_2O_2 e íons ferrosos. $DQO_0 = 100 \text{ mgO}_2/\text{L}$; $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1:0,5$ (nível baixo), $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:2:1$ (nível alto), $pH=3,5$, 150 rpm .

Observa-se na figura 5.7a, a remoção da DQO aumenta com a elevação da concentração do peróxido de hidrogênio para todas as concentrações de Fe^{2+} utilizadas. Na figura 5.7b, observa-se que as melhores condições foram obtidas para valores mais elevados de íons ferrosos e uma ampla faixa de peróxido de hidrogênio.

b) Amostras de B100

A matriz empregada nos planejamentos de experimentos de Superfície de Resposta para o B100 está apresentada na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 - Matriz de delineamento composto central 2² e valores da variável resposta empregada nos ensaios Fenton para B100. DQO₀ = 520 mgO₂/L; DQO:H₂O₂:Fe⁺² = 1:0,5:0,25 (nível baixo), DQO:H₂O₂:Fe⁺² = 1:1:0,5(nível alto); pH= 3,5;150rpm.

Teste	Nível		[H ₂ O ₂]:[Fe ²⁺]	[H ₂ O ₂] (mg/L)	[Fe ²⁺] (mg/L)	Remoção DQO (mgO ₂ /L)	Peróxido Residual (%)
	[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]					
1	+1	-1	4	520	130	94	-
2	-1	+1	1	260	260	98	-
3	-1	-1	2	260	130	95	-
4	0	0	2	390	195	98	-
5	0	0	2	390	195	99	-
6	0	0	2	390	195	99	-
7	-1,414	0	1,05	206	195	98	-
8	+1,414	0	2,94	574	195	99	-
9	0	0	2	390	195	97	-
10	0	+1,414	1,35	390	287	98	-
11	0	0	2	390	195	98	-
12	0	-1,414	3,78	390	103	93	-
13	+1	+1	2	520	260	99	-

O modelo quadrático se ajustou melhor, mostrando um valor de coeficiente de determinação (R²) de 0,90, assegurando o ajustamento satisfatório do modelo de regressão de segunda ordem com os dados experimentais (Apendice 7). O teste de falta de ajuste não foi significativo (p> 0,05), indicando um bom ajuste dos dados experimental(Apendices 6).

A equação polinomial de segunda ordem foi utilizada para correlacionar a redução da DQO e os fatores de interesse [H₂O₂] e [Fe²⁺].

$$y = 98,004 + 0,1238x_1 + 1,9465x_2 + 0,0292x_1^2 - 1,26282x_2^2 + 0,4875x_1 x_2 \quad (5.2)$$

onde as variáveis independentes [H₂O₂] e [Fe²⁺] estão representadas por x₁ e x₂, e a variável resposta por y.

Baseando-se na função polinomial do modelo quadrático, foram traçados os gráficos de superfícies de resposta (3D) e de contorno (2D), conforme apresentado na Figura 5.8.

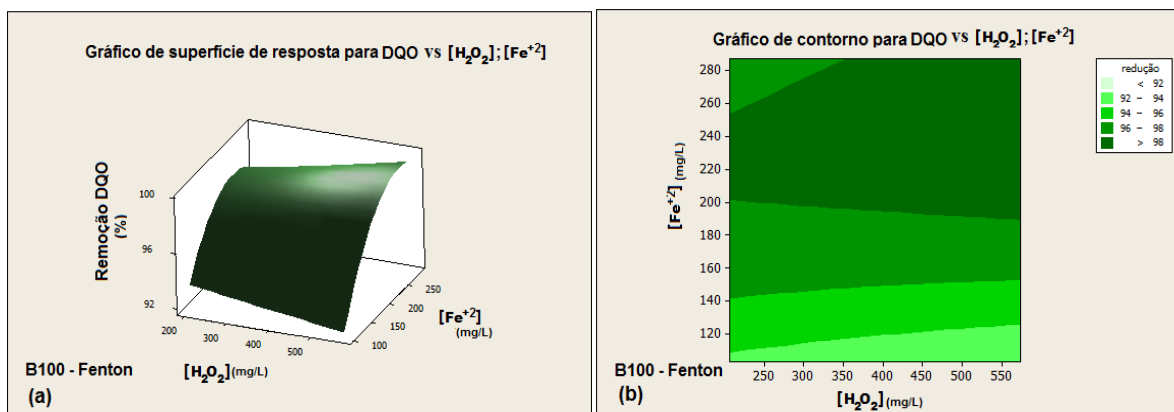


Figura 5.8 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para remoção de DQO em função da concentração de H₂O₂ e íons ferrosos –B100.

Nota-se que foi obtida uma remoção de DQO acima de 92% para uma ampla faixa de variação da concentração dos fatores, mesmo utilizando uma quantidade reduzida de reagentes.

5.3.3 Processo foto-Fenton

5.3.3.1 Montagem e procedimento

Os testes foram conduzidos em um foto-reator de vidro encamisado com um tubo de PVC e equipado com lâmpada de vapor de mercúrio com potência de 80W, inserida em tubo de quartzo. No foto-reator, era encaixado um béquer com capacidade de 1000 mL, onde as amostras em estudo eram dispostas. Um termômetro de mercúrio inserido no foto-reator fazia a leitura da temperatura da solução no interior do béquer. Um agitador magnético manteve o sistema em agitação (Figura 5.9). O valor da intensidade luminosa da lâmpada foi de $3,35 \times 10^{-5}$ Einstein/min, determinado pelo método de actinometria com ferrioxalato de potássio (BOTTREL *et al.*, 2012).

O referido reator era montado em conjunto com um sistema de refrigeração e circulação de água pelo foto-reator, mantendo a amostra contida dentro do béquer à temperatura ambiente (25 °C) durante todo o ensaio. A temperatura do sistema de refrigeração era controlada pelo operador do foto-reator (Figura 5.10).

A amostra preparada previamente era adicionada ao foto-reator após ter sido ajustado o pH de 3,5 a 3,8 e adicionado o sulfato ferroso heptaidratado (FeSO₄·7H₂O) e peróxido de Hidrogênio 5%. O ajuste de pH foi realizado com soluções de H₂SO₄ e NaOH 0,1 N. A amostra era mantida sob agitação, introduzindo-se uma barra magnética no béquer contendo a

amostra e por um agitador magnético, controlado por uma velocidade de 150 rpm.

A remoção da matéria orgânica das amostras foi avaliada pela variação da DQO durante 1 hora de teste. As amostras analisadas foram previamente filtradas com membrana modelo NC25mm 0,45µm marca Unifil.

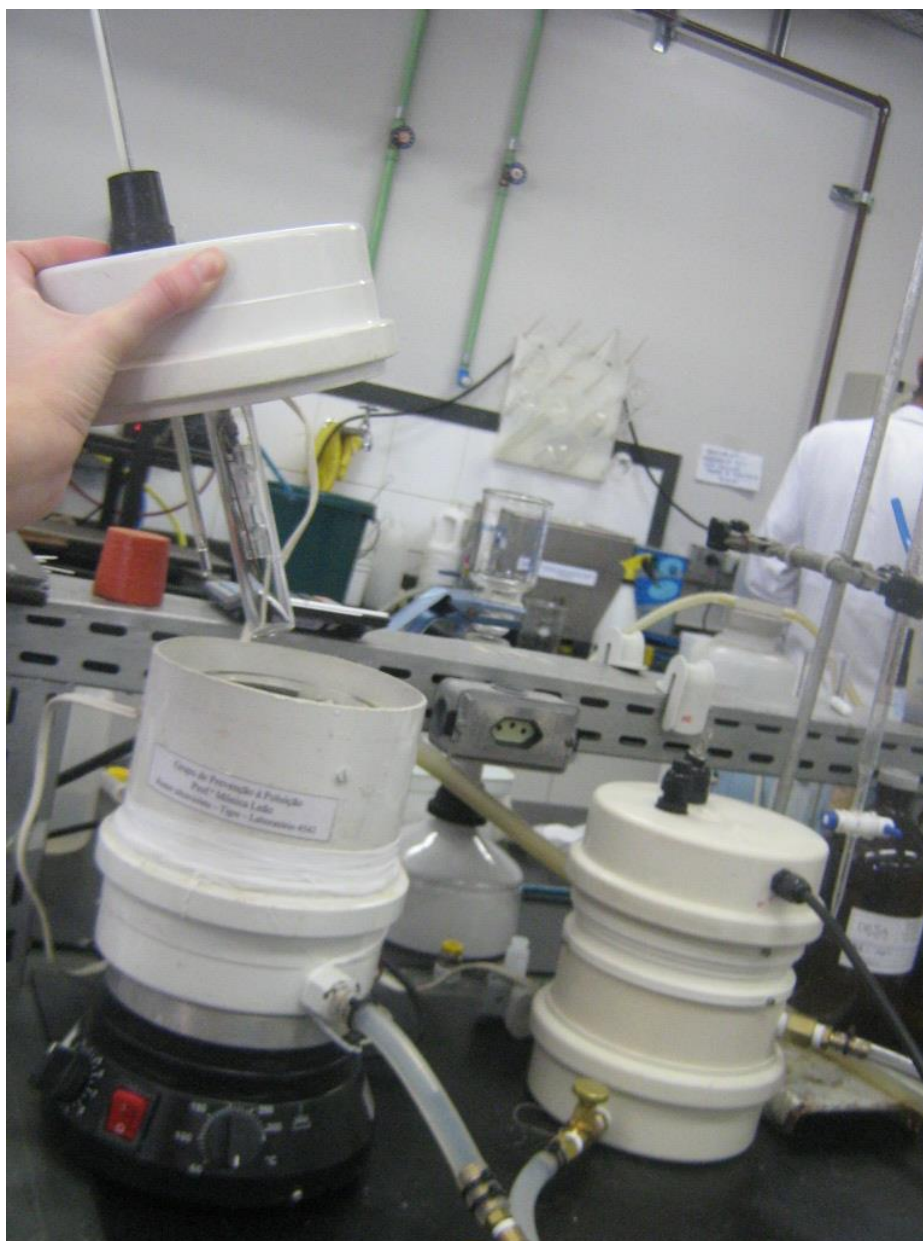


Figura 5.9 - Foto-reator aberto, disposto sobre agitador magnético.



Figura 5.10 - Foto-reator e o respectivo sistema de refrigeração e circulação de água pelo foto-reator.

5.3.3.1.1 Planejamento Fatorial dos experimentos

Os ensaios de oxidação do B0 e B100 por processo foto-Fenton foram delineados por planejamento fatorial 2^2 , sendo que as variáveis do processo foram as relações $[\text{H}_2\text{O}_2]:\text{DQO}_0$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}]$ e a variável de resposta a redução da DQO. Foram alteradas as variáveis de interesse $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{+2}]$, utilizadas no planejamento fatorial por Fenton, porque os cálculos das concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} são feitos em relação à DQO_0 .

Considerou-se portanto, mais adequada a representação das variáveis desta forma. Para B0, foi também empregado o método de análise de superfície de resposta para selecionar as condições que possibilitam maior taxa de degradação com utilização de menor quantidade de

reagentes. Os valores correspondentes dos níveis baixos e altos para as variáveis estudadas foram especificados levando-se em consideração os resultados obtidos nos estudos por processo Fenton.

Os valores correspondentes dos níveis baixos e altos para as variáveis estudadas foram as seguintes: para B0, $[H_2O_2]: DQO_0 = 2:1(-)$ e $4:1(+)$, $[H_2O_2]: [Fe^{2+}] = 5:1(-)$ e $10:1(+)$; para B100, $[H_2O_2]: DQO_0 = 0,5:1$ e $2:1$; $[H_2O_2]: [Fe^{2+}] = 10:1$ e $20:1$.

Os testes de Planejamento Fatorial foram realizados em quadruplicata para B0 e duplicata para B100, onde foram retiradas alíquotas das amostras no 1º, 5º, 30º e 60º minutos para análise da DQO e peróxido residual. A degradação das amostras foi calculada pela variação da DQO no 1º e 60º minutos. A análise estatística foi feita através da análise de variância (ANOVA). Foi utilizado MINITAB.

Na Tabela 5.12, está descrita a matriz empregada nos testes de planejamento fatorial para B0,

Tabela 5.12 - Níveis de variação dos fatores $[H_2O_2]:DQO_0$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ no planejamento fatorial 2^2 em ensaios por foto-Fenton para B0. $[H_2O_2]:DQO_0 = 2$ e 4 e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 5$ e 10 para os níveis baixos e altos. $[DQO_0] = 120 \text{ mgO}_2/\text{L}$; $pH = 3.5$; $t = 1\text{h}$; 150 rpm .

Teste	$[H_2O_2]:DQO_0$ mg /mgO ₂	$[H_2O_2]: [Fe^{2+}]$ mg /mg
1	2	10
2	2	5
3	4	10
4	4	5
5 (réplica_1)	4	5
6 (réplica_1)	4	10
7 (réplica_1)	2	10
8 (réplica_1)	2	10
9 (réplica_2)	4	5
10 (réplica_2)	4	10
11 (réplica_2)	2	5
12 (réplica_2)	4	10
13 (réplica_3)	2	5
14 (réplica_3)	4	5
15 (réplica_3)	2	10
16 (réplica_3)	2	5

onde foram atribuídos os seguintes valores para os níveis baixos e altos: para a relação $[H_2O_2]:DQO = 2:1$ (designado como -1) e $4:1$ (designado como +1) e para a relação $[H_2O_2]:[Fe] = 5:1$, designado como -1, e $10:1$ como +1.

A Tabela 5.13 apresenta a matriz dos testes de planejamento fatorial para B100, onde foram estabelecidos os seguintes valores para as variáveis de interesse, nos níveis altos e baixos: $[H_2O_2]:DQO_0 = 0,5:1$ (-1) e $2:1$ (+1); $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 10:1$ (-1) e $20:1$ (+1).

Tabela 5.13- Níveis de variação dos fatores $[H_2O_2]:DQO_0$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ no planejamento fatorial 2^2 em ensaios por foto-Fenton para B100. $[H_2O_2]:DQO_0 = 0,5$ e 2 e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 10$ e 20 para os níveis baixos e altos. $[DQO_0] = 1000 \text{ mgO}_2/\text{L}$; $\text{pH} = 3,5$; $t = 1\text{h}$; 150 rpm .

Teste	$[H_2O_2]:DQO_0$ mg /mgO ₂	$[H_2O_2]: [Fe^{2+}]$ mg/mg
1	0,5	20
2	0,5	10
3	2	20
4	2	10
5 (réplica_1)	2	10
6 (réplica_1)	2	20
7 (réplica_1)	0,5	20
8 (réplica_1)	0,5	10

5.3.3.1.2 Análise de Superfície de Resposta

Uma vez executado o planejamento fatorial dos experimentos, foi realizada análise utilizando-se a Metodologia de Superfície de Resposta objetivando maximizar a resposta interesse.

Utilizou-se o Planejamento Composto Central (PCC) para a análise da superfície de resposta, determinação das faixas ótimas de operação e modelagem matemática para as variáveis DQO, $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$. O planejamento consistiu de 13 experimentos com 2 réplicas. Na tabela 5.14, é descrita a matriz dos experimentos para B0 com valores para os níveis baixos e altos, para $[H_2O_2]:DQO_0 = 1$ (-1) e 3 (+1) e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 4$ (-1) e 12 (+1).

Os modelos determinados foram testados para falta de ajuste fazendo teste F através da ANOVA e teste t dos coeficientes relativos aos seus erros padrão.

Tabela 5.14 - Matriz do planejamento composto central empregado nos ensaios de foto-Fenton para B0. $[H_2O_2]:DQO_0 = 1$ e 3 e $[H_2O_2]:[Fe^{+2}] = 4$ e 12 para os níveis baixos e altos. $[DQO_0]=150 \text{ mgO}_2/\text{L}$; $\text{pH} = 3.5$; $t=1\text{h}$; 150 rpm .

Teste	Nível		$[H_2O_2]:DQO_0$ mg /mgO ₂	$[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ mg/mg
	$[H_2O_2]:DQO_0$	$[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$		
1	+1	-1	3	4
2	0	+1.41421	2	13,66
3	-1	+1	1	12
4	0	-1.41421	2	2,34
5	0	0	2	8
6	0	0	2	8
7	+1.41421	0	3,41	8
8	+1	+1	3	12
9	0	0	2	8
10	0	0	2	8
11	+1.41421	0	3,41	8
12	-1	+1	1	12
13	0	0	2	8
14	0	+1.41421	2	13,66
15	+1	+1	3	12
16	-1	-1	1	4
17	0	0	2	8
18	-1	-1	1	4
19	0	0	2	8
20	0	0	2	8
21	0	0	2	8
22	0	-1.41421	2	2,34
23	+1	-1	3	4
24	-1.41421	0	0,586	8
25	0	0	2	8
26	-1.41421	0	0,586	8

5.3.3.2 Resultados

a) Amostras de B0

A Tabela 5.15 apresenta a matriz empregada no estudo da degradação de B0 por foto-Fenton, e os resultados de remoção de matéria orgânica, avaliada pela redução da DQO.

Neste planejamento, foram retiradas alíquotas ao longo da reação para análise de DQO e peróxido de hidrogênio residual. Detectou-se a presença de peróxido de hidrogênio residual somente até os primeiros 15 min (ou um pouco mais, para alguns testes). No entanto, este não foi detectado ao término do teste.

Tabela 5.15 – Matriz Planejamento Fatorial 2^2 empregada nos testes de foto-Fenton do B0, para as variáveis $[H_2O_2]:DQO_0$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ e o valor da variável resposta DQO. $[H_2O_2]:DQO_0 = 4:1$ e $2:1$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 10:1$ e $5:1$ para os níveis altos e baixos; $DQO_0 = 150$ mgO_2/L pH = 3.5; t=1h; 150 rpm.

Teste	$[H_2O_2]:DQO_0$ mg / mgO_2	$[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$	Remoção DQO (%)	H_2O_2 Residual (%)
1	2	10	60	0
2	2	5	54	0
3	4	10	70	0
4	4	5	55	0
5	4	5	45	0
6	4	10	64	0
7	2	10	50	0
8	2	10	47	0
9	4	5	41	0
10	4	10	53	0
11	2	5	54	0
12	4	10	72	0
13	2	5	55	0
14	4	5	60	0
15	2	10	64	0
16	2	5	69	0

Na Figura 5.11, apresenta-se a estimativa dos efeitos principais referentes aos fatores $[H_2O_2]:DQO_0$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ e suas respectivas interações sobre a variável resposta redução da DQO.

A oxidação fotoquímica do B0 foi favorecida por relação elevadas $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ e pouco alterada pela aumento da razão $[H_2O_2]:DQO_0$ (Figura 5.11a). A figura 5.11b mostra que há forte interação entre os fatores avaliados. Ao se variar o nível da relação $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ do nível baixo para o nível alto, o efeito sobre a variável resposta foi favorável apenas para o fator $[H_2O_2]:DQO_0$ no nível alto. Este fato indica possibilidade de sequestro de radicais $\bullet OH$ por Fe^{2+} , favorecido pela utilização de concentração elevada de Fe^{2+} para o nível baixo $[H_2O_2]:DQO_0$ (HAMEED & LEE, 2009).

Os gráficos de Pareto e Normal de Probabilidade (Figuras 5.11c e 5.11d) mostram que para um nível de $\alpha = 0,05$, a interação entre as variáveis apresentou influência significativa na remoção do DQO, enquanto as relações $[H_2O_2]:DQO_0$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ não mostraram ser significativas na faixa investigada.

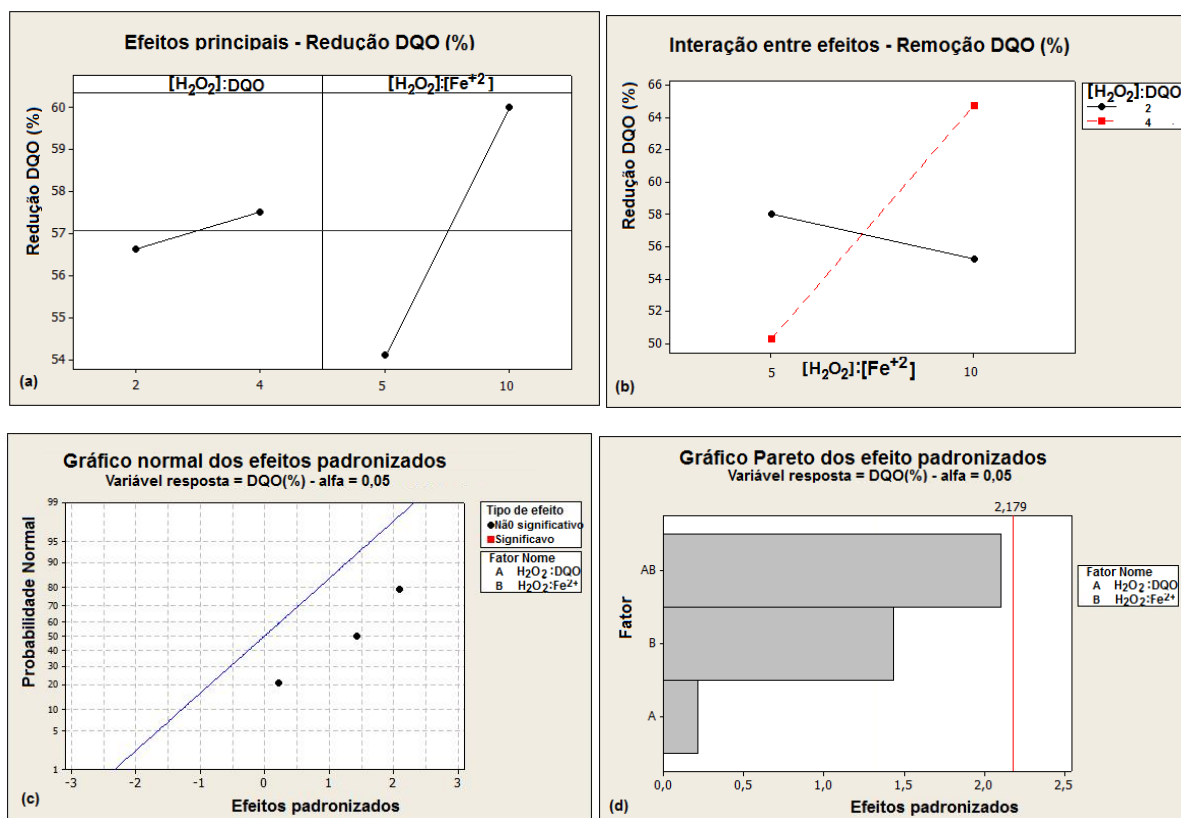


Figura 5.11 - a) Gráfico de efeitos principais, (b) Gráfico de Interações entre efeitos, (c) Gráfico de Probabilidade Normal em função dos efeitos padronizados e (d) Gráfico de Pareto. Testes de oxidação do B0 por foto-Fenton, para as variáveis [H₂O₂]:DQO₀ e [H₂O₂]:[Fe²⁺] e variável resposta DQO. [H₂O₂]:DQO₀ = 4:1 (alto) e 2:1 (baixo); [H₂O₂]:[Fe²⁺] = 10:1 (alto) e 5:1 (baixo); DQO₀ = 150 mgO₂/L pH = 3,5; t=1h; 150 rpm.

As melhores respostas foram obtidas quando se trabalhounos valores dos níveis altos das razões [H₂O₂]:DQO₀ e [H₂O₂]:[Fe²⁺], ou seja, [H₂O₂]:DQO₀ = 4 e [H₂O₂]:[Fe²⁺] = 10.

A otimização da oxidação de B0 pelo processo foto-Fenton foi realizada utilizando o Planejamento Composto Central (PCC) 2² (Tabela 5.16).

Para esta análise, foram estabelecidos para os níveis baixos e altos, respectivamente, os seguintes valores: [H₂O₂]:DQO₀ = 1(-1) e 3(+1) e [H₂O₂]:[Fe²⁺] = 4(-1) e 12(+1). O modelo quadrático se ajustou ao conjunto de dados apresentando um p-valor de falta de ajuste maior que 0,05, conforme pode ser observado nos Apêndices 8 e 9.

A equação polinomial de segunda ordem foi utilizada para correlacionar a redução da DQO e os fatores de interesse [H₂O₂]:DQO₀ e [H₂O₂]:[Fe²⁺].

Tabela 5.16 – Matriz do planejamento composto central empregado nos ensaios de foto-Fenton para B0 e resultados da variável resposta. $[H_2O_2]:DQO_0 = 1$ e 3 e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 4$ e 12 para os níveis baixos e altos. $[DQO_0]=150$ mgO₂/L; pH = 3.5; t=1h; 150rpm.

Teste	Nível		Redução DQO (%)	
	$[H_2O_2]:DQO_0$	$[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$	Experimental	Previsto
1	+1	-1	70	68
2	0	1.41421	55	55
3	-1	+1	49	45
4	0	-1.41421	60	65
5	0	0	76	74
6	0	0	74	74
7	1.41421	0	84	78
8	+1	+1	71	78
9	0	0	78	74
10	0	0	85	74
11	1.41421	0	74	78
12	-1	+1	47	45
13	0	0	70	74
14	0	1.41421	54	55
15	+1	+1	74	78
16	-1	-1	74	66
17	0	0	62	74
18	-1	-1	72	66
19	0	0	73	74
20	0	0	66	74
21	0	0	83	74
22	0	-1.41421	58	65
23	+1	-1	71	68
24	-1.41421	0	50	55
25	0	0	69	74
26	-1.41421	0	48	55

$$y = 50,1844 + 8,1283x_1 + 2,7261x_2 - 3,3938x_1^2 - 0,4387x_2^2 + 1,6875x_1x_2 \quad (5.2)$$

Onde $x_1 = [H_2O_2]:DQO_0$

$x_2 = [H_2O_2]:[Fe^{2+}]$

A solução da equação 5.2 mostra que o valor ótimo da relação $[H_2O_2]:DQO_0$ é igual a 3,7, e a razão em massa entre os reagentes $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ igual 10. Galvão *et al.* (2006), obtiveram uma eficiência superior a 99% em termos de remoção de carbono orgânico dissolvido, conforme mencionado anteriormente, utilizando $[H_2O_2] = 1,7$ g/L e $[Fe^{2+}] = 5,6 \times 10^{-3}$ g/L.

Na Figura 5.12, estão apresentados os gráficos de superfície de resposta e de contorno para a remoção da DQO versus as variáveis $[H_2O_2]:DQO_0$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$.

Conforme pode ser observado, a eficiência da remoção da DQO aumenta com o aumento dos níveis dos fatores, mostrando que as maiores remoções ocorreram em concentrações elevadas de peróxido de hidrogênio e reduzidas de Fe^{2+} .

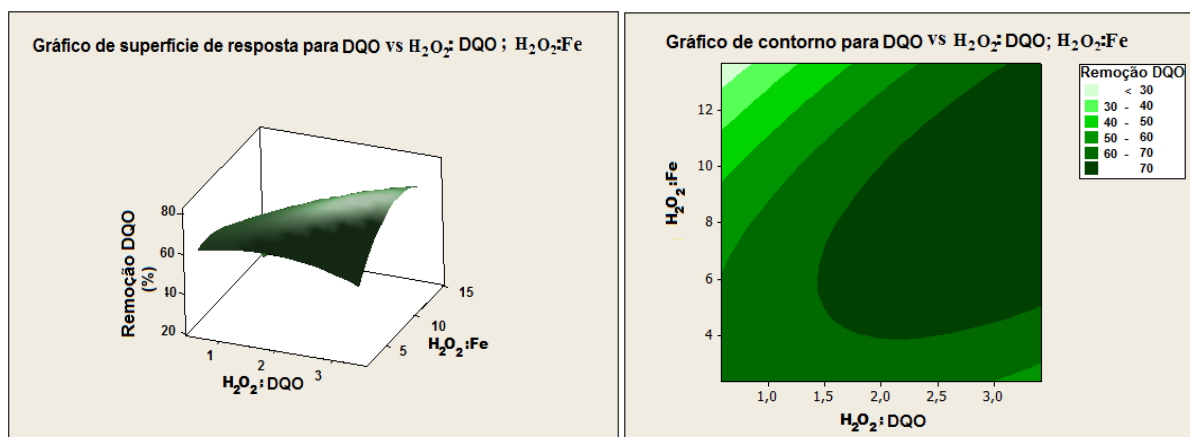


Figura 5.12 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para remoção de DQO em função da concentração de H_2O_2 e íons ferrosos para processo foto-Fenton B0. $[\text{H}_2\text{O}_2]:\text{DQO}_0 = 3:1$ (alto) e $1:1$ (baixo) e $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 12:1$ (alto) e $4:1$ (baixo) para os níveis altos e baixos; $\text{pH} = 3.5$; $t = 1\text{h}$; 150rpm .

b) Amostras de B100

Os resultados obtidos nos testes de oxidação de amostras de B100 estão apresentados na Tabela 5.17.

Observa-se que sob todas as condições testadas, uma redução de aproximadamente 100% da DQO foi obtida.

Observou-se a ausência de peróxido de hidrogênio residual desde o primeiro minuto de teste para o B100, e redução elevada de DQO para todas as combinações avaliadas, usando quantidades de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos inferiores às aquelas utilizados no processo Fenton.

Na Figura 5.13, apresenta-se a estimativa dos efeitos principais referentes aos fatores $[\text{H}_2\text{O}_2]:\text{DQO}_0$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ e suas respectivas interações sobre a variável resposta DQO para B100.

Observa-se que a variação do nível da $[\text{H}_2\text{O}_2]:\text{DQO}$ causou um efeito maior que a variação do nível de $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ sobre a redução da DQO. Pode observar que praticamente não ocorreu alteração na variável resposta ao se variar o nível da razão $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ (Figura 5.13a). O

Tabela 5.17 - Matriz Planejamento Fatorial 2^2 empregada nos testes de foto-Fenton para B100, para as variáveis $[H_2O_2]:DQO_0$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ e o valor da variável resposta DQO. $[H_2O_2]:DQO_0 = 0,5:1$ e $2:1$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 10:1$ e $20:1$ para os níveis baixos e altos; $DQO_0 = 1000 \text{ mgO}_2/\text{L}$; $\text{pH} = 3,5$; $t=1\text{h}$; 150 rpm .

Teste	$[H_2O_2]:DQO_0$ mg/L /mgO ₂ /L	$[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$	Remoção DQO (%)	H ₂ O ₂ Residual (%)
1	0,5	20	96	0
2	0,5	10	96	0
3	2	20	97	0
4	2	10	100	0
5	2	10	98	0
6	2	20	97	0
7	0,5	20	96	0
8	0,5	10	90	0

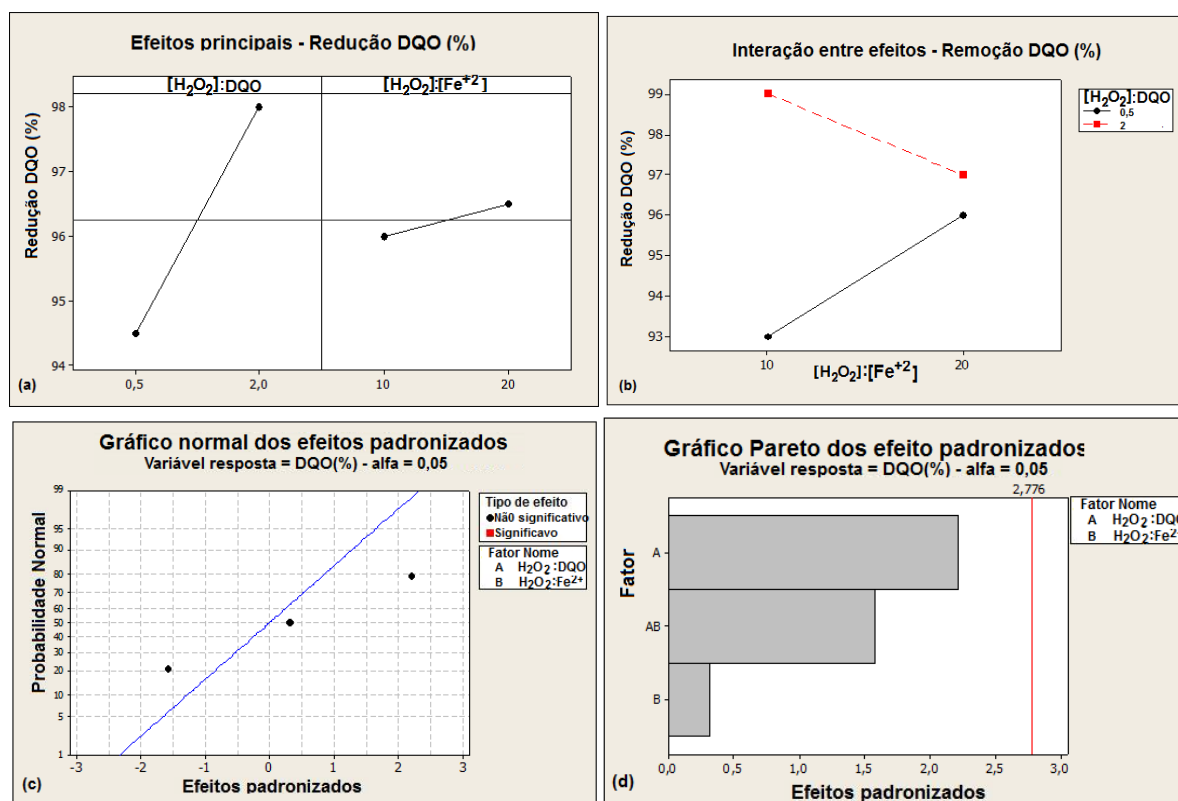


Figura 5.13 – (a) Gráfico de efeitos principais, (b) Gráfico de Interações entre efeitos, (c) Gráfico de Probabilidade Normal em função dos efeitos padronizados e (d) Gráfico de Pareto. Testes de oxidação do B100 por foto-Fenton, para as variáveis $[H_2O_2]:DQO_0$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ e variável resposta DQO. $[H_2O_2]:DQO_0 = 2:1$ (alto) e $0,5:1$ (baixo); $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 20:1$ (alto) e $10:1$ (baixo); $DQO_0 = 1000 \text{ mgO}_2/\text{L}$; $\text{pH} = 3,5$; $t=1\text{h}$; 150 rpm .

gráfico de interação (Figura6.5b) mostra que existe interação entre os fatores, observando-se que, ao se variar a relação $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ do nível baixo para o nível alto, obtêm-se um efeito

favorável sobre a variável resposta somente para relação $[H_2O_2]:DQO$ no nível baixo. Este fato indica o emprego de quantidades elevadas de $[H_2O_2]$ para o nível alto de $[H_2O_2]:DQO$, propiciando o sequestro de radicais $\cdot OH$ pelo peróxido de hidrogênio (HAMEED & LEE, 2009). Este resultado mostra também que o B100 é uma mistura facilmente degradável, necessitando de pequenas quantidades de H_2O_2 e Fe^{2+} para sua oxidação; as melhores respostas foram obtidas para $[H_2O_2]:DQO_0=0,5$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]=20$.

Os gráficos de Pareto e Normal de Probabilidade (Figuras 5.13c e 5.13d) mostraram que para um nível de $\alpha = 0,05$, a interação entre as variáveis e $[H_2O_2]:DQO_0$ foram mais significativas na remoção do DQO, enquanto a $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$, pelo menos na faixa investigada, não mostrou ser significativa.

5.4 Conclusões

Através do estudo de planejamento fatorial e metodologia de superfície de resposta, verificou-se que os dois óleos apresentaram comportamento distinto tanto frente à degradação oxidativa por processo Fenton quanto por processo foto-Fenton. B100 alcançou alta remoção da matéria orgânica, mesmo com aplicação de reduzidas quantidades de reagentes no meio reacional, enquanto B0 apresentou resistência à degradação.

Para B0, no estudo de planejamento fatorial por processo Fenton, foi empregada uma elevada quantidade de reagentes comparando com a DQO inicial do composto, $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}]=1:8:4$ (nível alto) e $1:4:2$ (nível baixo), mas somente o efeito causado pela concentração de Fe^{2+} foi importante na redução da DQO. Os valores superiores de remoção de DQO obtidos foram atribuídos às características coagulantes dos íons ferrosos. Quando se realizou o estudo de superfície de resposta para o B0, foram reduzidas as quantidades de reagentes, aplicando uma relação de $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}]=1:1:0,5$ (nível baixo) e $1:2:1$ (nível alto). Nestas condições, obteve-se uma baixa remoção da matéria orgânica, sendo que os melhores resultados foram obtidos para os níveis altos da concentração de peróxido de hidrogênio, onde foi atingida uma remoção da DQO cerca de 60%, bem próximo ao valor obtido no ensaio de planejamento fatorial onde empregaram-se os reagentes em seus níveis baixos ($DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}]=1:4:2$).

Nos testes por processo foto-Fenton, observou-se que B0 apresentou níveis de oxidação mais elevados do que aqueles verificados nos experimentos por processo Fenton, atingindo uma remoção de 70% da DQO (contra 60% verificada no processo Fenton), quando aplicados valores elevados para as relações de $[H_2O_2]:DQO_0$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$, ou seja, 2 e 6 respectivamente.

Quanto ao B100, os resultados mostraram que se trata de um composto facilmente degradável, exigindo pequenas quantidades de $[Fe^{2+}]$ e $[H_2O_2]$ para sua degradação tanto no processo por Fenton, como por foto-Fenton. Nos testes por processo Fenton, pode-se verificar remoção da DQO de 100% nas condições ótimas, limitando-se os testes numa relação de $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:0,5:0,25$ (nível baixo) e $1:1:0,5$ (nível alto). Nos testes por processo foto-Fenton, foi obtida uma redução de DQO superior a 96% para uma ampla faixa das relações $[H_2O_2]:DQO_0$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$, mesmo em valores reduzidos, tais como $[H_2O_2]:DQO_0 = 0,5$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 20$.

Os modelos obtidos da análise de superfície de resposta foram descritos por uma equação polinomial de segunda ordem na região de estudo para a oxidação do B0 e B100 por Fenton, e do B0 por foto-Fenton. Não foi realizada análise de superfície de resposta para B100 empregando o método foto-Fenton.

Nos estudos de oxidação de misturas de diesel e biodiesel por foto-Fenton, as relações $[H_2O_2]:DQO_0$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ foram definidas como 1 e 4, respectivamente, obtendo-se uma remoção de matéria orgânica superior a 80% para B25, B50, B75 e B100, e cerca de 60% para B0 e B5.

Capítulo –VI

Aplicação do processo Fenton

6 OXIDAÇÃO DE SOLUÇÕES CONTAMINADAS COM MISTURAS DIESEL/BIODIESEL POR PROCESSO FENTON: EFEITO DA OXIDAÇÃO NA BIODEGRADABILIDADE DAS SOLUÇÕES

6.1 Introdução

Estudos conduzidos a respeito da degradação biológica do biodiesel têm mostrado que este combustível de fato degrada (DEMELLO *et al.*, 2007; PASQUALINO *et al.*, 2006; ZHANG *et al.* 1998). Entretanto, é importante ressaltar que o que vem sendo utilizado para geração de energia é uma mistura de combustíveis (diesel e biodiesel), e a fração considerada biodegradável é bem pequena, tornando, portanto, de grande interesse investigar a degradação das misturas de biodiesel/diesel.

Estes estudos mostraram que o biodiesel pode promover e aumentar a taxa de degradação do diesel somente quando está presente em elevadas proporções na mistura. Quando o biodiesel se encontra em quantidades inferiores a 50 %, não se observou um aumento significativo da decomposição dos compostos presentes do diesel na mistura diesel/biodiesel (DEMELLO *et al.*, 2007; PASQUALINO *et al.*, 2006).

Além do mais, segundo Soares *et al.* (2009), as taxas da biorremediação são lentas, levando vários anos para limpar locais com altos níveis de concentração de hidrocarbonetos.

Trabalhos realizados por Villaet *al.* (2008) e Materetal. (2007) mostraram que o processo Fenton consiste em uma opção eficiente para tratamento de águas contaminadas com petróleo bruto e diesel. Entretanto, somente obtiveram-se elevadas taxas de degradabilidade destes combustíveis (> 80 %) quando foram usadas altas concentrações de H₂O₂, o que onerou bastante o processo.

Trabalhos com substâncias orgânicas resistentes à degradação biológica (lixiviados de aterro sanitário e petróleo cru) mostraram que tratamentos breves com processos oxidativos avançados (UV/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton) induzem modificações na estrutura dos compostos, que resultam em uma significativa melhoria de sua biodegradabilidade (MORAIS & ZAMORA, 2005; MATER *et al.*, 2007).

Estudo realizado por Alouiet *al.* (2008) mostrou que o pré-tratamento por processo Fenton de efluentes provenientes da indústria cosmética resultou em um aumento da razão DBO₅/DQO

de 0,3 para 0,79. A razão DBO_5/DQO é utilizada como um indicador de biodegradabilidade que fornece informação sobre o efeito da oxidação total ao longo do tratamento.

Estudos verificados na literatura sobre degradação de Fenol por Fenton (PONTES *et al.*, 2010), degradação de intermediários farmacêuticos em soluções aquosas utilizando UV e UV/ H_2O (LOPEZ *et al.*, 2003) e degradação de surfactantes utilizando Fenton (RIOJA, 2010) também apresentaram um modelo cinético de segunda ordem com relação ao substrato. Os valores das constantes aumentam com a complexidade do substrato; assim, para o fenol e o intermediário farmacêutico, as constantes são de $8,5 \cdot 10^6 \text{ mg}^{-1}\text{L min}^{-1}$ e $3,78 \text{ mg}^{-1}\text{L min}^{-1}$, respectivamente; já para o surfactante, o valor cai para $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mg}^{-1}\text{L min}^{-1}$. Resultados obtidos por Sun *et al.* (2009) revelaram que a descoloração do corante azo orange G seguia cinética de 2ª ordem com constante cinética igual a $1,5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$.

Na literatura, não foram observados estudos cinéticos relacionados com degradação de misturas de diesel e biodiesel por processo Fenton, como também não foi apresentada uma avaliação da biodegradabilidade das misturas, antes e após seu tratamento com Fenton.

Pretende-se fazer um estudo detalhado sobre degradação de várias frações de misturas biodiesel e diesel utilizando-se processos Fenton e biológico, aplicar modelos cinéticos e avaliar a fração biodegradável dessas misturas.

6.2 Objetivos

6.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral consistiu em estudar a cinética de degradação de misturas diesel e biodiesel em diferentes proporções utilizando processos Fenton e biológico.

6.2.2 Objetivos específicos

- Determinar a biodegradabilidade em meios aquosos de misturas diesel e biodiesel utilizando processos Fenton;
- Avaliar a biodegradabilidade de misturas diesel e biodiesel;
- Realizar um estudo cinético da degradação oxidativa por Fenton de misturas diesel e biodiesel;

- Descrever o modelo cinético que melhor se ajusta na oxidação por Fenton de misturas diesel e biodiesel e determinar os parâmetros de equilíbrio;
- Analisar a biodegradabilidade das misturas antes e após seu tratamento.

6.3 Materiais e Métodos

6.3.1 Biodiesel e diesel

Os ensaios foram realizados utilizando biodiesel tipo 2 e tipo 3. O Biodiesel tipo 3 utilizado nos testes de B100 foi proveniente de um lote diferente empregado nas outras misturas biodiesel/diesel.

6.3.2 Ensaio Experimentais

6.3.2.1 Amostras

Tanto para os testes com Fenton como no biológico, foram empregadas amostras filtradas de B100 (100 % de biodiesel), B75 (75% de biodiesel), B50 (50% de biodiesel), B25 (25 % de biodiesel), B5 (5 % de biodiesel), e B0 (0% de biodiesel).

Estas amostras foram preparadas adotando-se o mesmo procedimento descrito no teste respirométrico para amostras homogêneas (item 4.3.5.2).

6.3.2.2 Ensaio de oxidação pelo processo Fenton

Os ensaios foram realizados de maneira semelhante aos testes de Planejamento Fatorial, descrito no item 5.3.2.1.

Uma vez que se pretende realizar um estudo de oxidação de misturas de biodiesel e diesel como também analisar a fração biodegradável dessas misturas pós-tratamento Fenton para avaliar a utilização deste processo como pré-tratamento, foram empregadas $[H_2O_2]$ e $[Fe^{+2}]$ situadas entre os valores ótimos do B0 e B100, obtidos no estudo de planejamento fatorial e superfície de resposta.

A partir dos resultados obtidos nos testes utilizando o planejamento fatorial, foi escolhida a opção que combinou maior taxa de degradação em termos de DQO e menor quantidade de reagentes utilizados.

Adotou-se uma relação aproximada de $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe]=1:2:2$ seguindo os resultados do planejamento fatorial por processo Fenton obtidos no item 5.3.2.2 relação $DQO_0:[H_2O_2]$ proposta por Deng & Englehardt (2006).

Na Figura 6.1, está ilustrada a montagem utilizada nos testes cinéticos.

Foi realizado apenas um teste de cinética para cada fração de diesel/biodiesel, sob as condições em que foram selecionadas no teste de Planejamento Fatorial. O ensaio cinético também foi estudado utilizando agitadores *jar-test* (Figura 6.1) e era composto por um béquer contendo 1L de solução de diesel/biodiesel.

A reação foi acompanhada ao longo de duas horas onde, de 5 em 5 min eram retiradas alíquotas de 10 mL para análise da DQO e de 5 mL para determinação do valor do peróxido de hidrogênio residual. Para realização das análises, foi adotado o mesmo procedimento apresentado no item 5.3.2.1. Todas as amostras analisadas foram previamente filtradas a vácuo utilizando membrana de fibra de vidro 45 mm (marca Sartorius) para remoção do ferro precipitado na etapa de neutralização.

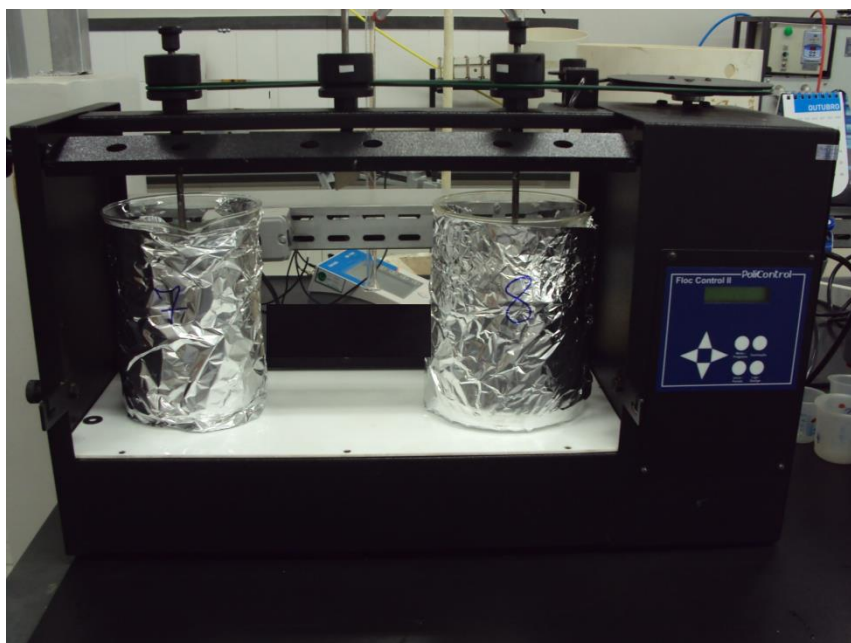


Figura 6.1 - Montagem no jar-test empregada nos testes cinéticos por Fenton.

Para se obterem informações mais precisas sobre o comportamento das amostras nos primeiros 10 minutos de reação, foram realizados testes cinéticos complementares, onde foi reduzida a quantidade de reagentes introduzida, além de se passar a fazer retiradas de alíquotas a cada 1 min até completar-se o tempo de 5 min. Adotou-se uma relação $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe]=1:1:1$ e $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe]=1:0,4:0,4$ para B100.

Como variável resposta, foi adotada a variação da DQO ao longo da reação.

6.3.2.3 Ensaio biológico

A biodegradabilidade dos óleos em estudo foi avaliada empregando o método *Zahn-Wellens* (OECD, 1992). O lodo ativado usado foi proveniente de estação de tratamento de esgotos municipal. Antes de ser utilizado, o lodo era lavado várias vezes com água deionizada para remover o máximo possível de impurezas a ele agregadas.

Foram preparados frascos (erlenmeyers) contendo 1 litro de mistura de óleos combustíveis e solução mineral. Em virtude da baixa concentração de carbono dissolvido na solução das misturas de óleos, utilizou-se a própria mistura para preparar o meio mineral. Também em função da baixa concentração do carbono orgânico dissolvido, adicionou-se uma quantidade de lodo, apresentando uma razão entre o próprio inóculo e o composto teste (como COD) igual a 1:1.

Foram também preparados dois testes paralelos, um contendo apenas o lodo ativado e os nutrientes minerais (teste branco) para avaliar a atividade do inóculo adicionado e o segundo contendo um composto de referência (glicose) no lugar do composto teste, cujo comportamento já é conhecido. Os volumes foram idênticos aos usados nos frascos alimentados com os óleos combustíveis.

A biodegradabilidade dos compostos foi acompanhada pela determinação do COT em amostras da suspensão retiradas ao longo dos 28 dias de teste. Antes de cada amostragem, eram repostas as perdas da mistura causadas por evaporação usando água destilada até atingir a marca no frasco traçada após cada amostragem. Na Figura 6.2, está apresentado o aparato experimental do método *Zahn-Wellens*.



Figura 6.2 -Aparato experimental utilizado no teste do *Zahn-Wellens*.

A biodegradabilidade foi calculada segundo a equação 7.1:

$$D_t = \left[1 - \frac{C_t - C_B}{C_A - C_{BA}} \right] \times 100 \quad (7.1)$$

Onde:

C_A = COT (mg/L) da amostra após $3h \pm 30 \text{ min}$;

C_t = COT (mg/L) da amostra no tempo t ;

C_{BA} = COT (mg/L) do branco após $3h \pm 30 \text{ min}$;

C_B = COT (mg/L) do branco no tempo t .

6.4 Resultados e Discussões

6.4.1 Testes Cinéticos utilizando o processo Fenton

Os resultados da oxidação e redução da DQO das misturas dos óleos combustíveis, utilizando o processo Fenton para uma relação em massa de $DQO:H_2O_2:Fe^{2+}=1:2:2$, está apresentado na Figura 6.3. Pode-se observar que a degradação das misturas segue um padrão geral em todas elas. Analisando os gráficos, pode-se verificar que a remoção da DQO dessas misturas variou em torno de 60% para os B5 e B0, que apresentaram resultados bastante semelhantes. Os valores do B25 oscilaram entre 70 e 80%, enquanto, para os testes com maior proporção de biodiesel, a remoção ficou entre 80 e 100%.

Observa-se que, para todas as misturas, a oxidação máxima foi alcançada em menos de 5 min de reação, sendo que, a partir deste tempo, a reação alcançou um patamar em que a porcentagem de oxidação praticamente permaneceu constante.

Como foi mantida uma elevada concentração de Fe^{2+} no meio reacional, ou seja, uma relação em massa de $DQO:H_2O_2:Fe^{2+}=1:2:2$, não foi atribuído aquele fato à depleção do Fe^{2+} no meio reacional.

Monitorando a concentração de H_2O_2 residual (Figura 6.4), observa-se que a degradação não foi limitada em virtude de insuficiência de H_2O_2 em nenhum caso. Atribui-se a incompleta remoção de DQO para a degradação do diesel e suas misturas com os biodiesel, à resistência à oxidação dos compostos e/ou formação de compostos mais recalcitrantes. Friedrich *et al.* (2011), Babuponnusami & Muthukumar (2012), Batista & Nogueira (2012) e Kassinos *et al.* (2009) citam em seus trabalhos a formação de intermediários resistentes à oxidação posterior.

Quanto ao B100, a sua rápida e elevada degradação mostra que se trata de um substrato com maior facilidade para se degradar do que o B0 e suas misturas com biodiesel, principalmente aquelas que possuem menores teores de biodiesel.

A variação da concentração do peróxido de hidrogênio residual na oxidação do B100, mesmo após ter ocorrido sua total degradação, pode ser atribuída à ocorrência de reação paralela, entre radical hidroxila e íon ferroso, que ocorre em situações de ausência de substrato.

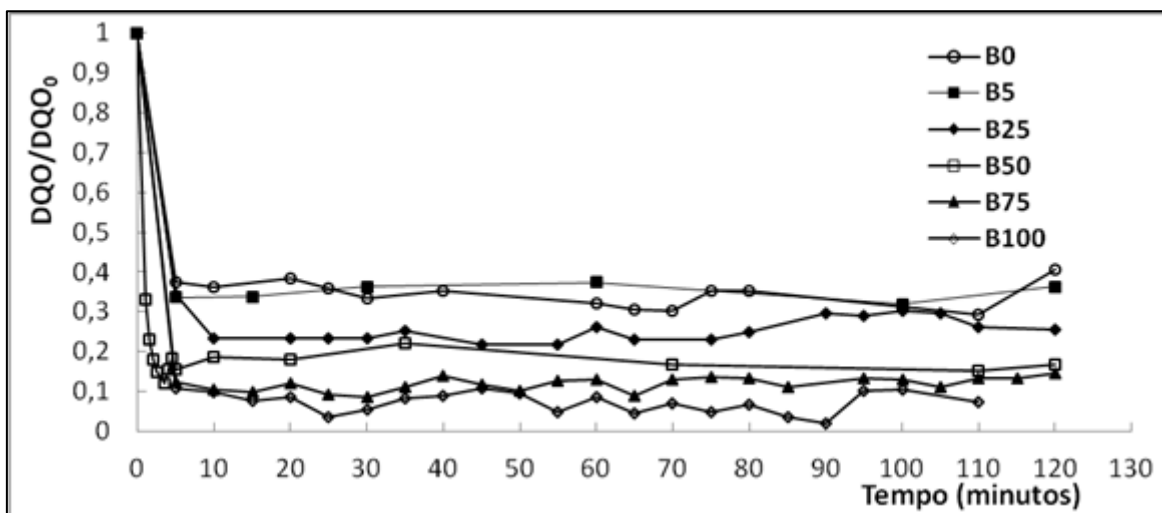


Figura 6.3- Variação da DQO ao longo de 120 min da reação de degradação de misturas diesel/biodiesel por Fenton. Condições experimentais $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:2:2$; $pH_0=3,5$; 150rpm. $B0_0=90,07mgO_2/L$; $B5_0=95mgO_2/L$; $B25_0=100mgO_2/L$; $B50_0=152,5mgO_2/L$; $B75_0=325mgO_2/L$; $B100_0=337mgO_2/L$.

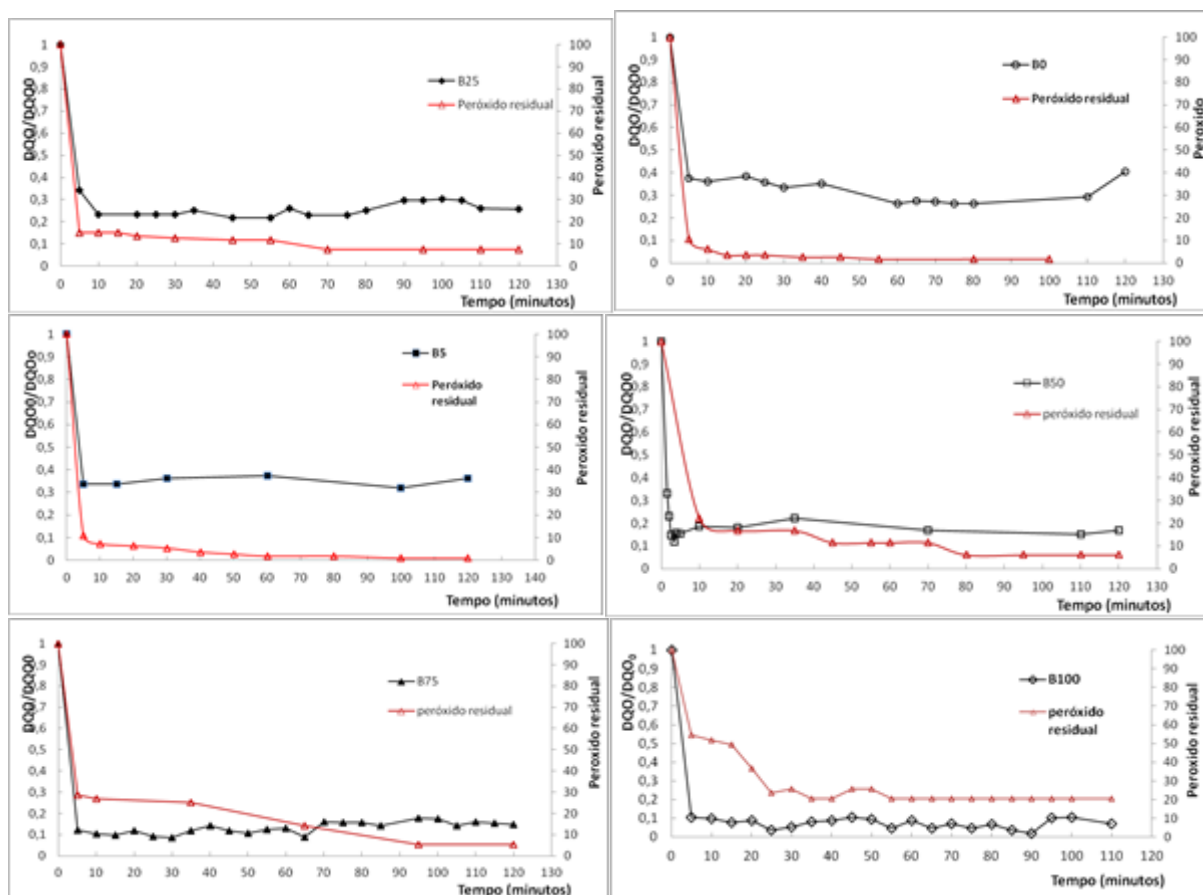


Figura 6.4- Acompanhamento do peróxido de hidrogênio residual ao longo da reação de degradação das misturas diesel/biodiesel por Fenton. Condições operacionais: $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe]=1:2:2$; $pH_0=3,5$; 150 rpm.

Na figura 6.5, foi analisado o efeito da concentração do H_2O_2 na degradação do B0 mantendo-se as quantidades de Fe^{2+} constantes. Como pode ser observado no gráfico, para uma amostra com $\text{DQO}=90\text{mgO}_2/\text{L}$, o aumento da concentração de H_2O_2 causou um pequeno favorecimento na reação de degradação do combustível. Observa-se que variando a relação $[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{DQO}_0$ de 2 para 4, ou seja, aumentando a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 180 mg/L para 400 mg/L, não foi verificada uma melhoria na eficiência da reação. Quando a $[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{DQO}_0$ variou de 4 para 8, isto é, a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ aumentou de 400 mg/L para 800 mg/L, obteve-se um aumento na degradação em torno de 10%. Observa-se que o aumento da concentração de peróxido favoreceu a reação Fenton, o que é atribuído à produção de uma quantidade adicional de radicais $\bullet\text{OH}$ para ataque do composto orgânico. Entretanto, levando-se em consideração o pequeno aumento na eficiência da degradação do composto comparado com o aumento da $[\text{H}_2\text{O}_2]$, considera-se que parte dos radicais $\bullet\text{OH}$ estariam participando de reações paralelas, com H_2O_2 ou com um outro radical $\bullet\text{OH}$ ou mesmo com Fe^{2+} . Entretanto, o sequestro de $\bullet\text{OH}$ não está afetando a reação de oxidação, pois, mesmo não alcançando elevadas conversões, a reação foi favorecida pelo aumento da concentração de peróxido.

O efeito da variação da $[\text{Fe}^{2+}]$ foi analisado para a degradação de B0 e B5, conforme está apresentado nas Figuras 6.6 e 6.7. No teste do B5, foi utilizada uma amostra de B5 com $\text{DQO}=148 \text{ mgO}_2/\text{L}$ para $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]=1$ e $\text{DQO}=190\text{mg/L}$ para $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]=0,25$. Observa-se tanto para B0 como também para B5 que o aumento dos íons ferrosos, favoreceu a reação, entretanto, não se observou um grande efeito na degradação de nenhum dos dois compostos. O que leva à conclusão de que as quantidades de Fe^{2+} empregadas foram suficientes para catalizar o H_2O_2 à produção de $\bullet\text{OH}$. Isto pode ser evidenciado pela observação de presença de peróxido residual em testes empregando relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}_0 = 2$ na degradação do diesel. Também pode-se afirmar que foram utilizadas quantidades suficientes de peróxido de hidrogênio para reagir com o Fe^{2+} .

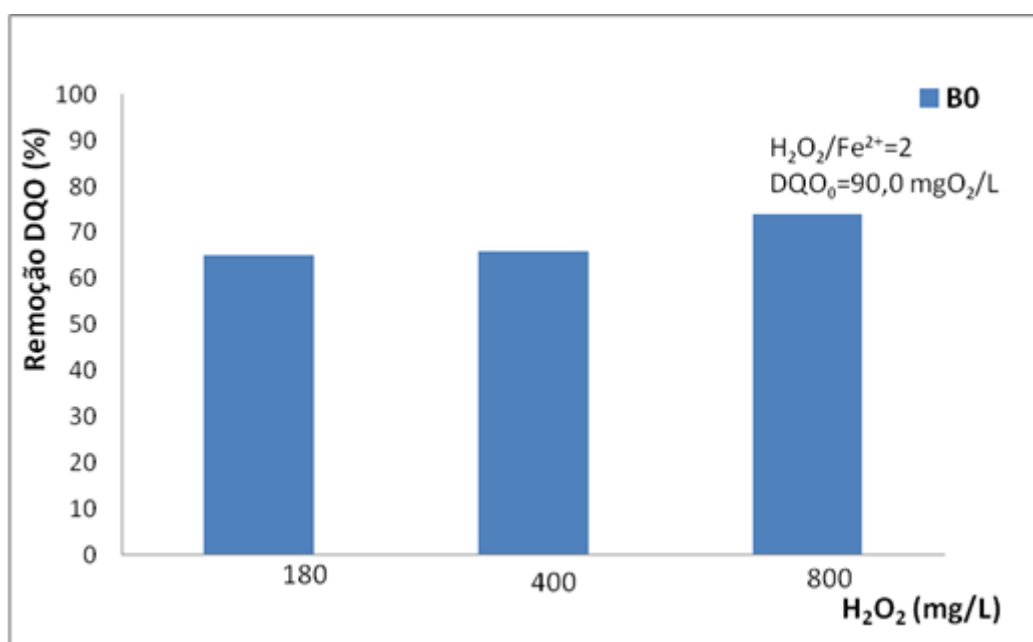


Figura 6.5 – Efeito da [H₂O₂] na oxidação do B0 por Fenton. DQO₀=90,07mgO₂/L, pH₀=3,5; 150 rpm.

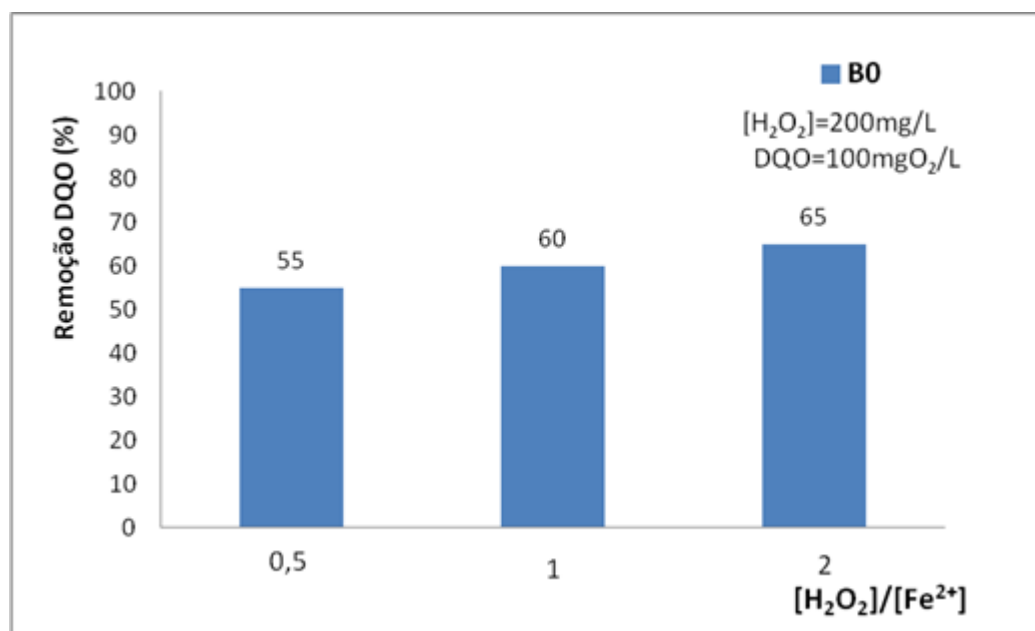


Figura 6.6 - Efeito da [Fe²⁺] na oxidação do B0 por Fenton. DQO₀=100mgO₂/L, [H₂O₂] = 200mg/L; pH₀=3,5; 150 rpm.

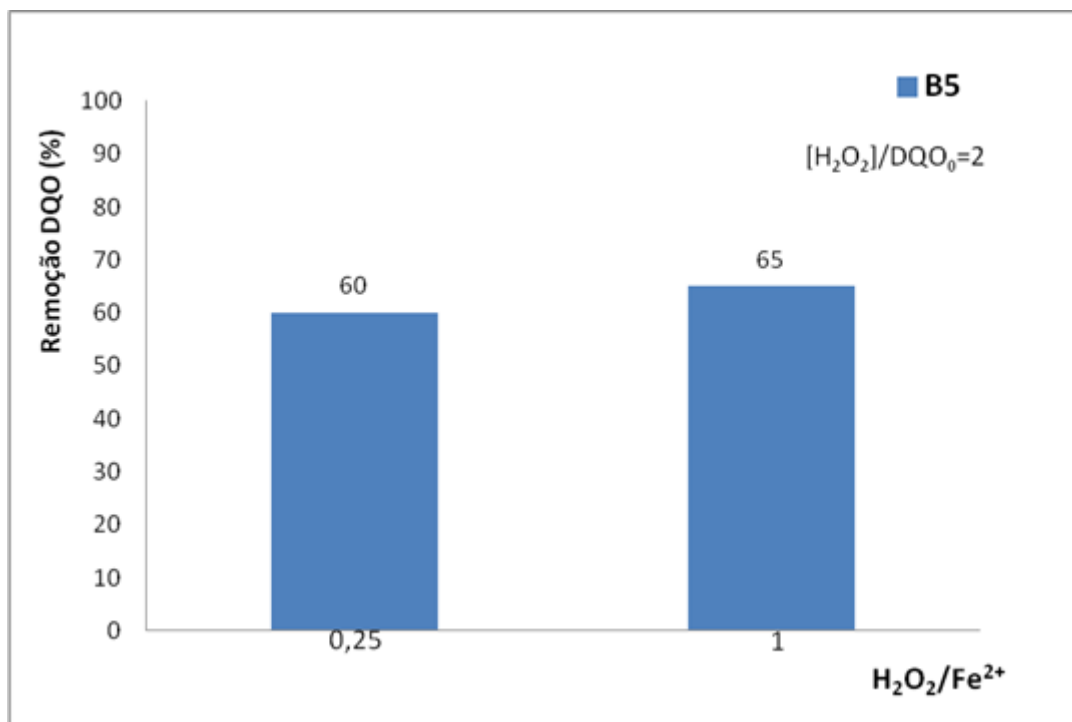


Figura 6.7- Efeito da $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ na oxidação do B5 por Fenton; $pH_0=3,5$; 150 rpm; $[H_2O_2]/DQO_0=2$.

6.4.2 Testes cinéticos complementares

Os resultados dos testes de Fenton obtidos no item anterior mostraram que as reações, conduzidas nas condições especificadas, foram muito rápidas, podendo-se observar que em menos de 5 minutos de reação, o resultado final já era alcançado. Quando foram alteradas as coletas das amostras para intervalos de tempo menores, ou seja, de 1 em 1 minuto, também a reação foi muito rápida, estabilizando-se em tempos muito pequenos, em um período inferior a 1 minuto.

Portanto, foi necessária a realização de testes complementares, para estabelecer condições nas quais a reação fosse mais lenta e possibilitar o acompanhamento da reação para realização de um estudo cinético. Para obter a redução da velocidade de reação, reduziu-se a relação dos reagentes utilizados, alterando a $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ de 1:2:2 para 1:1:1, exceto para o B100 que foi necessário uma redução para 1:0,4:0,4. Como o objetivo do trabalho é combinar o processo Fenton e biológico para tratamento de misturas de biodiesel e diesel, considerou-se adequada a relação entre os reagentes que foi proposta.

Os resultados dos testes realizados com a relação reduzida de reagentes estão descritos na Figura 6.8. Mesmo reduzindo a quantidade de peróxido de hidrogênio utilizado, observou-se uma remoção de DQO acima de 80% para o B50 e B75, sendo que este último atingiu a faixa dos 90 % e para o B25 cerca de 70%. Observa-se um decaimento menos brusco da DQO, podendo-se observar certa redução nos primeiros 5 minutos.

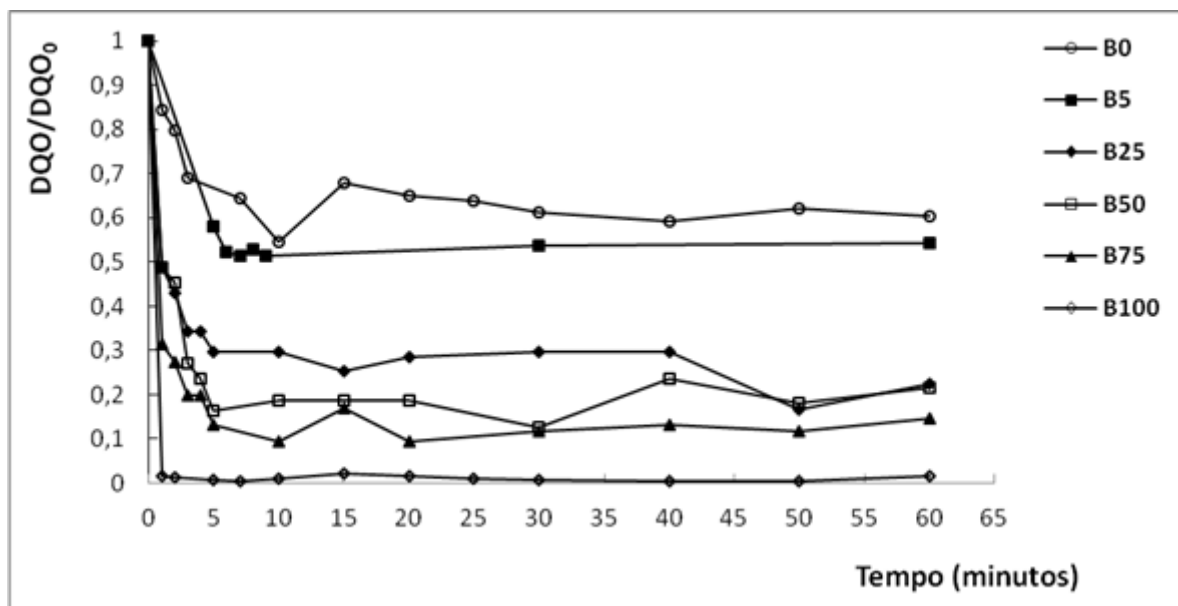


Figura 6.8 – Variação da DQO ao longo de 60 min da reação de degradação das misturas diesel biodiesel por processo Fenton. Condições experimentais $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1:1$ para B0, B5, B25, B50 e B75; $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:0,4:0,4$ para B100; $pH_0=3,5$; 150 rpm. DQO_0 – B0=146mgO₂/L; B5=148mg/L; B25=166 mgO₂/L; B50=186mgO₂/L; B75=211mgO₂/L; B100=1300O₂mg/L.

Para avaliar qual expressão cinética melhor se ajusta aos dados experimentais dos testes de degradação das misturas biodiesel por Fenton, foi testado o modelo cinético de 1ª ordem para remoção de DQO. Para as misturas pesquisadas, a representação de $\ln(DQO/DQO_0)$ versus t nos primeiros 5 min, não resultou em uma reta (Figura 6.9.), apresentando coeficientes de correlação distantes do ideal (muito inferiores a 1), conforme pode ser observado na Tabela 6.1. Como o B100 teve uma velocidade inicial muito superior à das outras amostras, a equação cinética deste não foi lançada no gráfico em função da escala empregada. Atribuiu-se esse elevado valor da velocidade inicial à natureza do biodiesel utilizado nos testes cinéticos com B100, que apresentou uma concentração de 1300 mgO₂/L (Conforme informado no item 6.3.1, foi empregado somente para os testes cinéticos do B100 um lote diferente de biodiesel tipo 3).

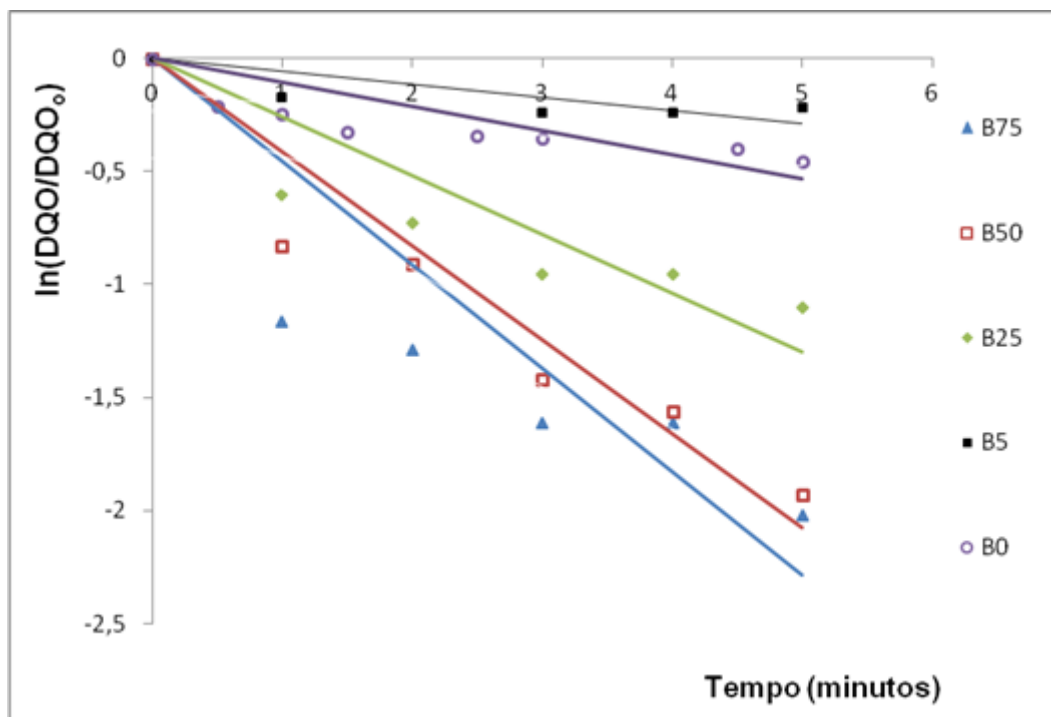


Figura 6.9 - Cinética de 1ª ordem da reação Fenton para as misturas diesel/biodiesel. Condições experimentais $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1:1$ para B0, B5, B25, B50 e B75; $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:0,4:0,4$ para B100; $pH_0=3,5$; 150 rpm. DQO_0 – B0=146mgO₂/L; B5=148mg/L; B25=166 mgO₂/L; B50=186mgO₂/L; B75=211mgO₂/L; B100=1300O₂mg

Tabela 6.1 –Resultados dos coeficientes de correlação do estudo cinético por Fenton de misturas biodiesel/diesel para reação de 1ª ordem de reação.

Amostra	R ²
B0	0,436
B5	0,3607
B25	0,8376
B50	0,965
B75	0,6636
B100	0,1379

Desta forma, em virtude da falta de ajuste do modelo cinético de 1ª ordem aos dados experimentais, foi testado o modelo cinético de 2ª ordem. Plotando 1/DQO versus tempo para todas as misturas estudadas (Figura 6.10), os coeficientes de correlação apresentaram valores superiores a 0,9, exceto para o B0 e B5, mostrando que existe uma relação linear entre 1/DQO e tempo nos primeiros 5 minutos de reação, conforme pode se observar na Tabela 6.2. A partir das inclinações das retas foram calculadas as constantes cinética, mostradas na Tabela 6.2.

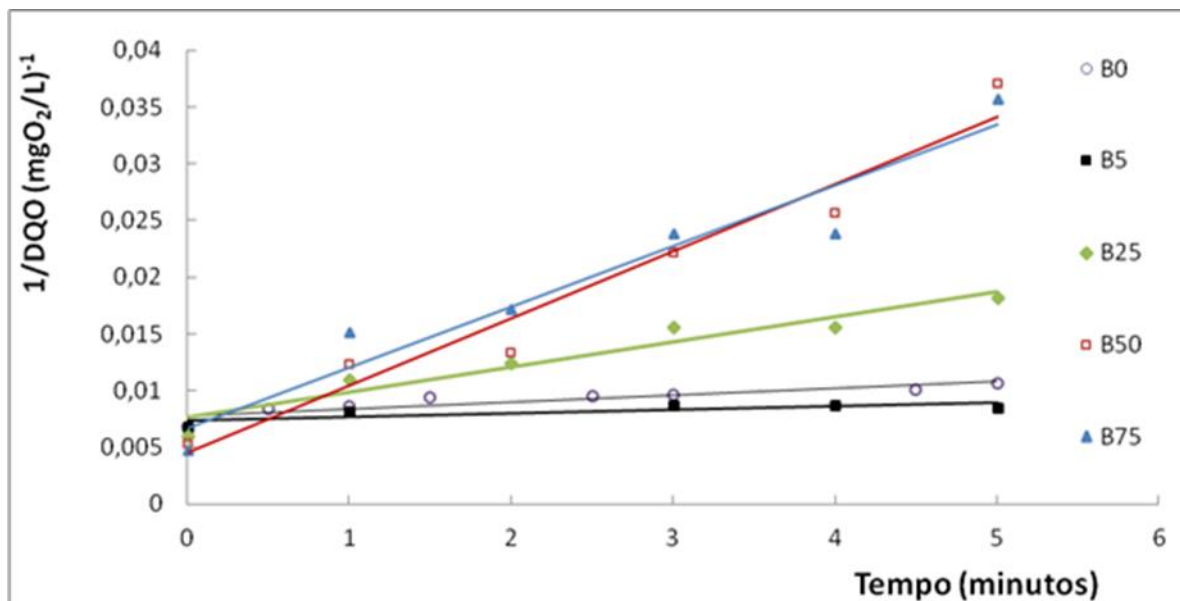


Figura 6.10 - Cinética de 2ª ordem da reação Fenton nos primeiros 5 minutos de reação – Condições experimentais $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1:1$ para B0, B5, B25, B50 e B75; $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:0,4:0,4$ para B100; $pH_0=3,5$; 150 rpm. DQO_0 – B0=146mgO₂/L; B5=148mg/L; B25=166 mgO₂/L; B50=186mgO₂/L; B75=211mgO₂/L; B100=1300O₂mg

Tabela 6.2 - Valores das constantes experimentais e coeficiente de correlação da cinética de pseudo-segunda ordem para misturas diesel/biodiesel. Condições experimentais $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1:1$ exceto para B100. $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:0,4:0,4$ para B100.

Amostra	k (mg ⁻¹ L min ⁻¹)	R ²
B0	$6,0 \cdot 10^{-4}$	0,8197
B5	$3,0 \times 10^{-4}$	0,6605
B25	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,9259
B50	$5,9 \cdot 10^{-3}$	0,9554
B75	$5,4 \cdot 10^{-3}$	0,9284
B100	$6,4 \times 10^{-2}$	0,9676

É visível na Figura 6.8 que a reação de degradação de misturas biodiesel/diesel é muito rápida, atingindo um patamar logo nos primeiros minutos de reação seguida de uma região de menor velocidade. Este comportamento indica que a reação ocorre em dois estágios, uma rápida durante os primeiros minutos de reação seguida por uma muito mais lenta. Chan & Chu (2003) relataram um semelhante comportamento cinético de duas fases e propuseram um modelo cinético equação 2.30.

$$t/(1-C/C_o)=\rho+\sigma t \quad (3.25)$$

O modelo cinético proposto por Chan & Chu (2003) se ajustou aos dados experimentais das misturas nos primeiros 5 minutos de reação das misturas estudadas, segundo Figura 6.11. As respectivas constantes cinéticas e coeficientes de correlação estão resumidos na Tabela 6.3.

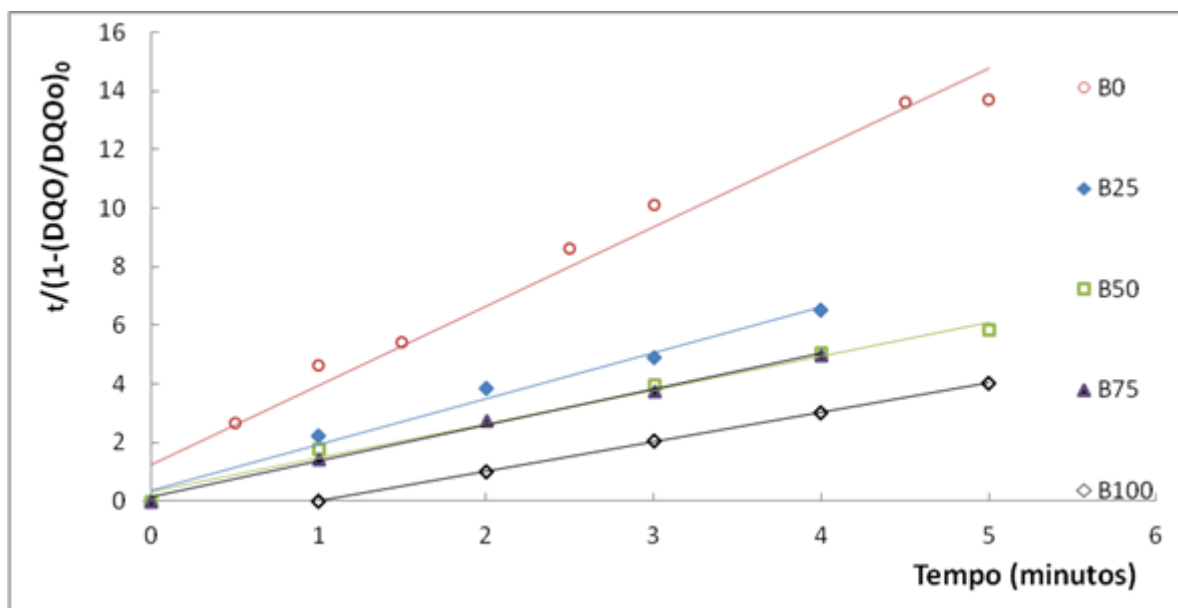


Figura 6.11 - Modelo cinético proposto para dois estágios de reação (CHAN & CHU, 2003).

A cinética da degradação das misturas biodiesel e diesel foi melhor relacionada com o modelo proposto por Chan & Chu (2003), no qual existem dois regimes cinéticos distintos, um rápido e outro mais lento. As constantes cinéticas apresentaram valores menores para B0, mostrando sua maior refratariedade do que as outras misturas (Tabela 6.3). Os maiores valores foram obtidos para as constantes das misturas B75 e B100, mostrando uma maior reatividade com relação ao ataque da hidroxila $\bullet\text{OH}$ do que as misturas com teor mais baixo de biodiesel.

Tabela 6.3 - Valores das constantes experimentais e coeficiente de correlação da cinética do modelo proposto por Chan & Chu (2003) para misturas diesel/biodiesel. Condições experimentais $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1:1$ exceto para B100. $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:0,4:0,4$ para B100.

Amostra	$k = -1/p \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
B0	0,55966	0,9817
B25	0,824131	0,9958
B50	0,855798	0,966
B75	0,914913	0,9958
B100	0,994728	1

6.4.3 Ensaios biológicos

A Figura 6.12 mostra os resultados de biodegradabilidade para cinco diferentes misturas biodiesel-diesel. Pode-se verificar que o biodiesel atingiu uma biodegradabilidade de 100% em 10 dias de teste, enquanto o B0 cerca de 30 % em 28 dias de teste. A biodegradabilidade final do B0 e B5 foi bem similar, mostrando que para amostras contendo pequenas porções de biodiesel, a taxa de biodegradabilidade praticamente não é afetada.

Entretanto, a biodegradabilidade das misturas aumentou com o acréscimo do biodiesel, sendo que esse aumento se tornou mais evidente a partir da mistura B75. Pode-se também verificar que o B100 e B75 mostraram elevada velocidade inicial, atingindo valores entre 90 e 60 % respectivamente, em 2 dias de testes, seguidas por uma segunda fase onde a decomposição biológica é reduzida. As curvas do B0 e B5 também mostraram que a maior parte da biodegradabilidade ocorreu nos 2 primeiros dias, apresentando maior velocidade de degradação.

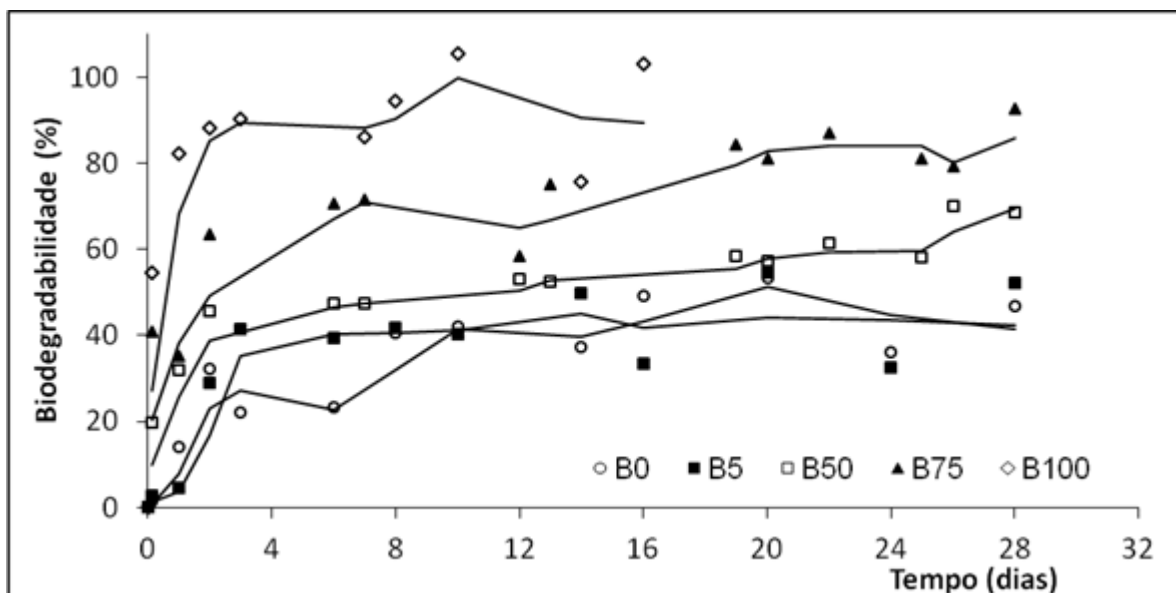


Figura 6.12 - Biodegradabilidade das misturas dos combustíveis obtida através do método *Zahn-Wellens*.

Os valores da biodegradabilidade final obtidos foram semelhantes aos do trabalho realizado por PASQUALINO *et al.* (2006). Entretanto, no referido trabalho, a taxa de biodegradabilidade foi muito lenta nos 10 primeiros dias de teste, apresentando um brusco aumento a partir deste tempo. Provavelmente, este fato se deveu à diferença de adaptação dos microrganismos ao meio, nos dois trabalhos.

Mesmo deixando as amostras em recipiente aberto sob agitação durante dois dias, antes de serem empregadas, verificou-se diminuição de 2 a 7% do COT em testes paralelos, contendo somente a amostra, desprovida de inóculo ou minerais. A maior perda ocorreu para compostos cuja proporção de biodiesel era maior (Figura 6.13 e Tabela 6.4).

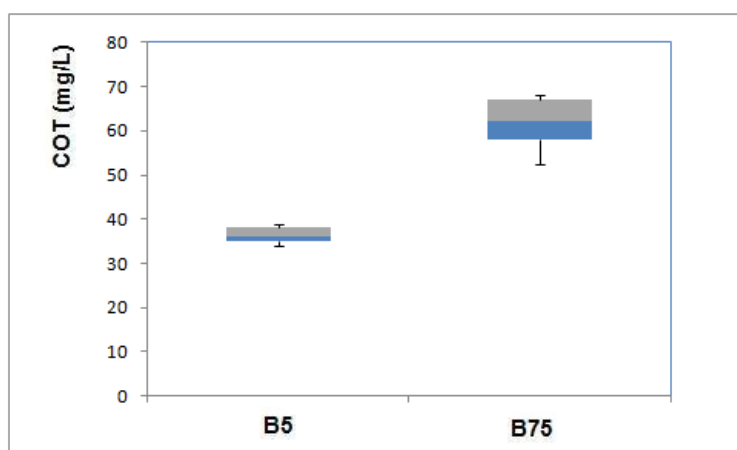


Figura 6.13 – Variação do COT de amostras de B5 e B75, mantidas sob agitação, ao longo de 28 dias.

	B5	B75
Nº de dados	7	7
Médiana	36	62,1
Média	36,6	61
Mínimo	34	52,3
Máximo	40	70
Desvio Padrão	2,3	7

Tabela 6.4– Resumo do tratamento estatístico do monitoramento do COT das amostras de B5 e B75

6.4.4 Alterações da biodegradabilidade após tratamento com Fenton

Em virtude da baixa concentração de carbono dissolvido na amostra após o emprego do sistema Fenton não foi possível a realização do ensaio biológico pós-Fenton. A avaliação da alteração da biodegradabilidade das amostras foi feita por meio da variação da relação DBO₅/DQO da amostra antes e após tratamento com Fenton. A Tabela 6.5 e Figura 6.14 sintetizam todos os ensaios realizados, onde se pode observar um aumento da relação DBO₅/DQO na amostra tratada com Fenton.

Tabela 6.5- Resultados da DBO, DQO e DBO/DQO de amostras sem e com tratamento prévio por Fenton. Condições operacionais: DQO:[H₂O₂]:[Fe] = 1:2:2

Amostra	Sem Tratamento			Com Tratamento (Fenton)		
	DBO	DQO	DBO/DQO	DBO	DQO	DBO/DQO
B0	15	87	0,15	13,0	31	0,4
B25	31	100	0,2	14,2	32	0,4
B50	31,14	104	0,3	17,32	39	0,8
B75	64,5	219	0,3	25,7	40	0,8

Pode-se constatar um aumento substancial da relação DBO_5/DQO das amostras, para as diversas misturas pós-tratamento após o tratamento com Fenton, variando este incremento entre 0,3 e 0,5, o que representa um aumento de até 150%. Este resultado indica que o processo químico promove uma quebra ou rearranjo da estrutura molecular da matéria orgânica e converte a matéria orgânica não biodegradável em formas mais biodegradáveis.

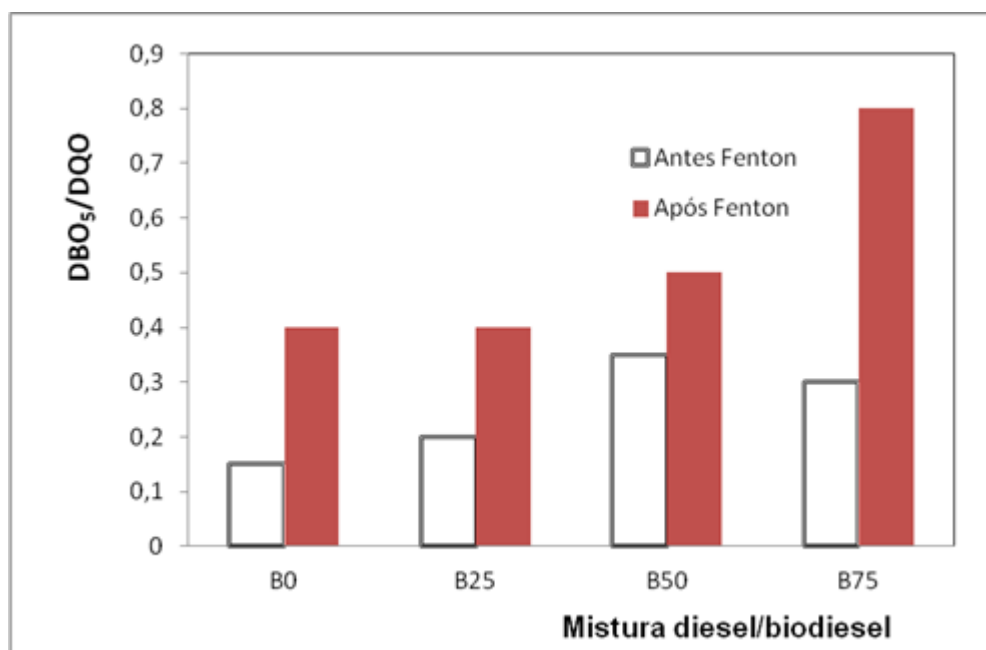


Figura 6.14 - Relação DBO_5/DQO de misturas de diesel e biodiesel sem e com tratamento prévio por Fenton. Condições operacionais: $DQO:[H_2O_2]:[Fe] = 1:2:2$.

6.5 Conclusões

A biodegradabilidade do diesel não se alterou com pequenos acréscimos de biodiesel, obtendo-se para B0 e para B5 30 % de redução da DQO após 28 dias de ensaio. A alteração da biodegradabilidade da mistura biodiesel/diesel somente foi significativa a partir do B75, em que verificou-se uma remoção de 80 % da matéria orgânica após 28 dias.

Comparando os métodos químico e biológico, observou-se que o tratamento químico, para relações $DQO:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:2:2$, proporcionou um aumento da degradabilidade dos compostos de 30 a 50%, mostrando ser um processo eficiente. A biodegradabilidade da amostra B50 era de 50% e com a utilização do método Fenton pode-se remover cerca de 80% da matéria orgânica.

Reduzindo a quantidade dos reagentes pela metade ($\text{DQO}:[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]=1:1:1$), foram obtidos resultados semelhantes aos testes que foram empregados uma maior quantidade destes reagentes, exceto para o B0, que apresentou uma diminuição na sua oxidação em aproximadamente 20% . Variando a $[\text{H}_2\text{O}_2]: \text{DQO}$ de 2 a 8 para o B0, verificou-se somente um pequeno favorecimento da reação, atribuindo este fato à resistência do B0 à oxidação e formação de compostos intermediários também recalcitrantes.

Foi verificado que o processo Fenton resultou em um aumento significativo da biodegradabilidade das amostras. Isto significa que esse processo transformou os compostos orgânicos recalcitrantes em produtos mais facilmente biodegradáveis, permitindo uma melhoria na eficiência e redução dos custos em um posterior tratamento biológico.

Pode-se constatar um aumento substancial da relação DBO_5/DQO das amostras, para as diversas misturas pós-tratamento após o tratamento com Fenton, que apresentaram aumento de biodegradabilidade de até 150%, o que permite uma melhor na eficiência e redução dos custos em um posterior tratamento biológico.

Os coeficientes de correlação da cinética da oxidação das misturas dos combustíveis pelo processo Fenton mostraram que a redução de DQO foi melhor descrita por um modelo proposto por Chan & Chu (2003) para as misturas estudadas, em que leva em consideração as variações bruscas das taxas de velocidades ao longo da reação de Fenton.

Capítulo – VII

Aplicação do processo foto-Fenton

7 OXIDAÇÃO DE SOLUÇÕES CONTAMINADAS COM MISTURAS DIESEL/BIODIESEL POR PROCESSO FOTO-FENTON.

7.1 Introdução

Dentro do contexto da remediação de águas contaminadas, tem-se dado destaque ao processo foto-Fenton, por demonstrar elevada capacidade de degradação de inúmeros poluentes ambientais, incluindo aqueles sabidamente resistentes frente a outras tecnologias de tratamento (TIBURTIUS *et al.*, 2009).

A oxidação isolada no processo Fenton pode não mineralizar completamente os poluentes, transformando os compostos orgânicos em intermediários resistentes à oxidação posterior, devido à complexação destes intermediários com íons férricos, Fe^{3+} (FRIEDRICH *et al.*, 2011). O uso de luz UV no sistema Fenton reduz Fe^{3+} a Fe^{2+} , o que aumenta a decomposição de H_2O_2 e a produção de radicais $\bullet\text{OH}$, e fotolisa compostos orgânicos complexados com esse cátion (GROMBONI *et al.*, 2007; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Em estudos realizados por Badawy *et al.* (2006) com pesticidas organofosforados, em que foram utilizados processos foto-Fenton e Fenton, verificou-se que as relações $\text{DQO}_0:[\text{H}_2\text{O}_2]$ foram reduzidas pela metade quando se empregou o processo foto-catalítico. A razão $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}]$, em ambos os processos, deve ser a menor possível para se evitar o sequestro de radicais $\bullet\text{OH}$ pelos íons ferrosos. Nos estudos realizados por Badawy *et al.* (2006), obtiveram-se degradações para os pesticidas, fenitrotiol, diazinon e profenofos, igual a 54,1 %, 12,9% e 50,3%, respectivamente, após 90 min sob tratamento com processo Fenton, e 86,9%, 56,7% e 89,7%, respectivamente, após 30 min sob tratamento por foto-Fenton. As condições ótimas de operação foram, para o processo foto-Fenton, $\text{pH} = 3$, $\text{DQO}_0:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:2.2$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}] = 50:1$, e, para o processo Fenton, $\text{pH} = 3$, $\text{DQO}_0:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:4.4$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}] = 100:1$. A maior degradação dos compostos orgânicos por processo foto-Fenton foi explicada pela capacidade das espécies Fe^{2+} se regenerarem pela fotólise do Fe^{3+} , e novamente reagirem com H_2O_2 para produção de novos radicais hidroxila. Quanto à baixa oxidação de diazinon pelos dois processos, segundo os autores, deve-se às diferentes ativações do anel de benzeno. Diazinon tem um anel heterocíclico, que é menos ativado, sendo que a hidroxilação e clivagem do anel são mais difíceis. As vantagens do processo foto-Fenton como um etapa de pré-tratamento, sobre processo Fenton, foram econômicas, baixo investimento, maior eficiência, menor demanda de energia e produtos menos tóxicos.

Estudos para tratamento de antibióticos em soluções aquosas, realizados por Elmolla & Chaudhuri (2010), verificaram que tanto o processo Fenton como o foto-Fenton aumentaram a biodegradabilidade das soluções com relação DBO₅/DQO pós tratamento superior a 100%. As melhores condições de DQO₀: [H₂O₂]: [Fe²⁺] para os processos Fenton e foto-Fenton foram 1:3:0,3 e 1:1,5:0,075, respectivamente. O processo foto-Fenton exibiu constante cinética de reação pseudo primeira ordem igual a 0,01 min⁻¹ enquanto o valor dessa constante foi 0,0144 min⁻¹ para o processo Fenton. O maior valor da constante cinética constatado para o processo foto-Fenton foi atribuído à regeneração dos íons Fe²⁺ através da fotoredução dos íons Fe³⁺ e consequentemente, um aumento na taxa de produção de radicais hidroxila.

Sun *et al.* (2008) realizaram experimentos para degradação de *p*-nitroanilina (PNA) em água utilizando processos solar/H₂O₂, solar foto-Fenton e Fenton. Observou-se que PNA apresentou baixa decomposição, aplicando o primeiro processo (solar /H₂O₂/PNA); já, tanto no processo Fenton como também no foto-Fenton solar, PNA foi decomposta, alcançando eficiências de 90,72% e 99,59%, respectivamente, para condições de [PNA]₀=181x10⁻³ mmol/L, [H₂O₂]₀= 10 mmol/L e [Fe²⁺]₀= 0,05 mmol/L, ou seja, relação [PNA]₀: [H₂O₂]₀: [Fe²⁺]₀ = 1:62,5:0,31. Os autores ressaltaram que o processo foto-Fenton utilizando irradiação solar emprega uma menor quantidade de Fe²⁺. Por exemplo, alterando-se a concentração inicial de Fe²⁺ para 0,025 mmol/L e mantendo-se os outros parâmetros inalterados, obteve-se uma decomposição de PNA igual a 82,94% para o processo Fenton e de 99,80% para processo foto-Fenton solar, em 60 min de reação.

A degradação de corantes pelo processo foto-Fenton foi descrita como uma reação de 1ª ordem por Devi *et al.*, 2011, com constante cinética igual a 3,64x10⁻² min⁻¹.

Levando-se em consideração as melhores condições obtidas nos testes de planejamento fatorial e superfície de resposta para B0 e B100, foi realizado um estudo da degradabilidade de misturas de biodiesel e diesel por processo foto-Fenton.

7.2 Objetivos

7.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral consistiu a degradabilidade de misturas diesel e biodiesel utilizando processo foto-Fenton.

7.2.2 Objetivos específicos

- Determinar a degradação oxidativa de misturas diesel e biodiesel por processo foto-Fenton;
- Realizar estudo cinético para reações de degradabilidade de misturas de biodiesel e diesel por processo foto-Fenton;
- Descrever o modelo cinético que melhor se ajusta na oxidação por foto-Fenton de misturas de diesel e biodiesel e determinar os parâmetros de equilíbrio.

7.3 Metodologia

7.3.1 Montagem e procedimento

Os ensaios foram conduzidos no foto-reator descrito no item 5.3.3.1 e foi adotado o mesmo procedimento para realização dos ensaios. Para o estudo cinético, as concentrações de ion ferroso e peróxido de hidrogênio utilizadas em todas as misturas (B100, B75, B50, B25, B5, e B0) foram estabelecidas, a partir dos resultados da oxidação de B0 e B100 obtidos no estudo de planejamento fatorial e análise de superfície de resposta. A reação foi acompanhada ao longo de duas horas por análises de DQO, sendo que nos primeiros 5 minutos de reação, foram retiradas amostras a cada minuto. Para estes testes foi utilizado biodiesel tipo 3.

7.4 Resultados e Discussões

7.4.1 Testes Cinéticos utilizando o processo foto-Fenton

Levando-se em consideração os resultados do planejamento fatorial e superfície de resposta para o B0 nos testes foto-Fenton, além dos resultados obtidos no planejamento fatorial, estabeleceu-se os valores de 1 e 4 para os fatores $[H_2O_2]:DQO_0$ e $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$, respectivamente, para os estudos cinéticos do processo foto-Fenton aplicado às misturas de diesel/biodiesel: B0, B5, B25, B50, B75 e B100.

A Figura 7.1 mostra que o tempo de reação decresce com o aumento da quantidade de biodiesel na reação. Em menos de 5 minutos de reação o resultado final já foi alcançado para B50, B75 e B100, e para o B0, B5 e B25 verificou-se a estabilização da reação nos primeiros 10 min. Para B0 e B5 obteve-se um leve decaimento da DQO nos 30 e 60 minutos de reação, atribuindo-se este fato à possibilidade de degradação de complexos orgânicos de Fe^{3+} de difícil decomposição por fotólise em tempo superior a 30 min (GROMBONI *et al.*, 2006).

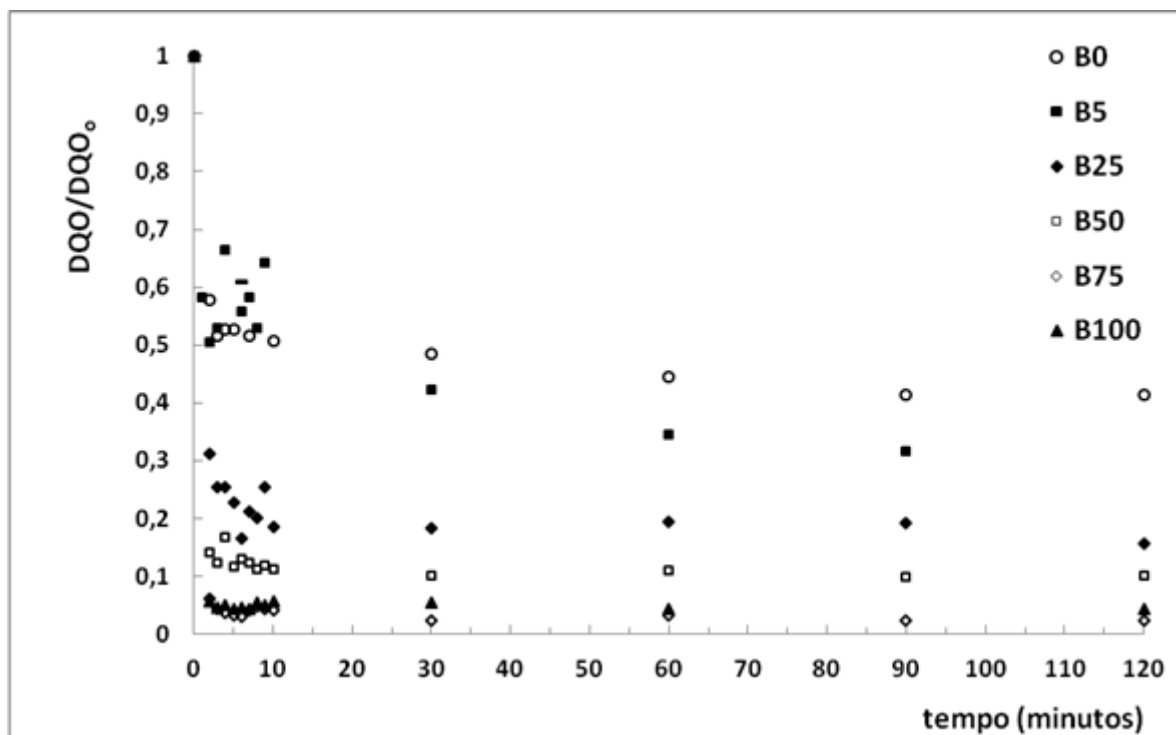
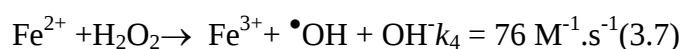


Figura 7.1 - Variação da DQO em testes de oxidação do B0, B5, B25, B50 B75 e B100 por foto-Fenton; Condições experimentais $[H_2O_2]:DQO_0 = 1$, $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 4$ pH₀=3,6; 150 rpm; pH = 3,5; t=2h; 150 rpm. B0= 140mgO₂/L; B5=180mgO₂/L;B25=340mgO₂/L; B50=343mgO₂/L; B75=1031mgO₂/L; B100=1193mgO₂/L.

Observa-se também que, mesmoutilizando uma quantidade muito pequena de reagentes, se comparado com outros estudos na literatura (GALVÃO *et al.*, 2006; MORAES, *et al.*, 2004; BADAWY *et al.*, 2006),foi possível obter remoção da matéria orgânica superior a 80% para B25, B50 e B75, enquanto para B0 e B5 esta remoção foi de, aproximadamente, 60%. Comparando com o processo Fenton, verificou-se que o tratamento foto-Fenton foi superior ao Fenton em cerca de 10% para todas as misturas empregadas com respeito à remoção de DQO, empregando a mesma quantidade de H₂O₂ nos dois processos e 4 vezes menos de Fe²⁺ no processo foto-catalítico. O sistema foto-Fenton produz uma quantidade adicional de radicais $\bullet OH$ em virtude da série de reações fotoquímicas que geram novos radicais $\bullet OH$ e Fe²⁺. As espécies de íons férricos presentes como aquo-complexos, tal como Fe(OH)²⁺, podem produzir Fe²⁺e radicais $\bullet OH$ diretamente através da sensibilidade fotoquímica, conforme já apresentado no Capítulo 3.Os íons ferrosos gerados na reação da equação 3.15 indiretamente induzirão o processo Fenton(equação 3.7).



Na Figura 7.2 está apresentado o acompanhamento da variação do peróxido de hidrogênio residual para cada mistura estudada. Observa-se que o decaimento da DQO dos substratos acompanha a redução do peróxido de hidrogênio residual, notando-se que o tempo gasto para obtenção da máxima degradação coincide com a depleção do peróxido residual

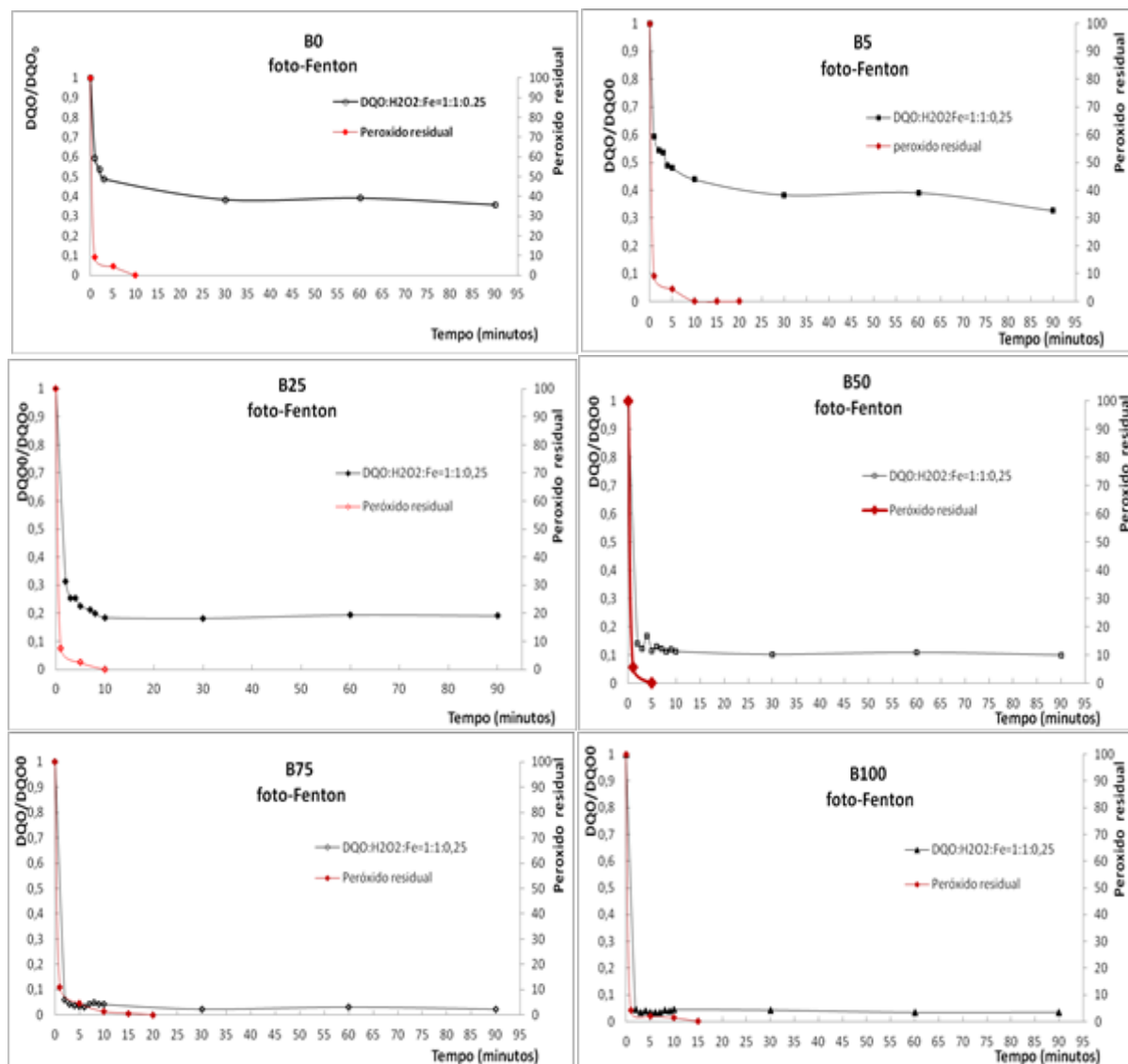


Figura 7.2 Acompanhamento do peróxido de hidrogênio residual ao longo da reação de foto Fenton. Condições operacionais: $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe]=1:1:0,25$; $pH_0=3,5$; 150; $t=2h$; 150 rpm. B0= 140mgO₂/L; B5=180mgO₂/L; B25=340mgO₂/L; B50=343mgO₂/L; B75=1031 mgO₂/L; B100=1193mgO₂/L.

Mantendo $[Fe^{+2}]$ constante, foi avaliado o efeito da variação de $[H_2O_2]$ na degradação fotoquímica dos B0 e B5, conforme pode ser observado nas Figuras 7.3 e 7.4. A variação do peróxido residual para as reações de degradação dos compostos está apresentada na Figura 7.5.

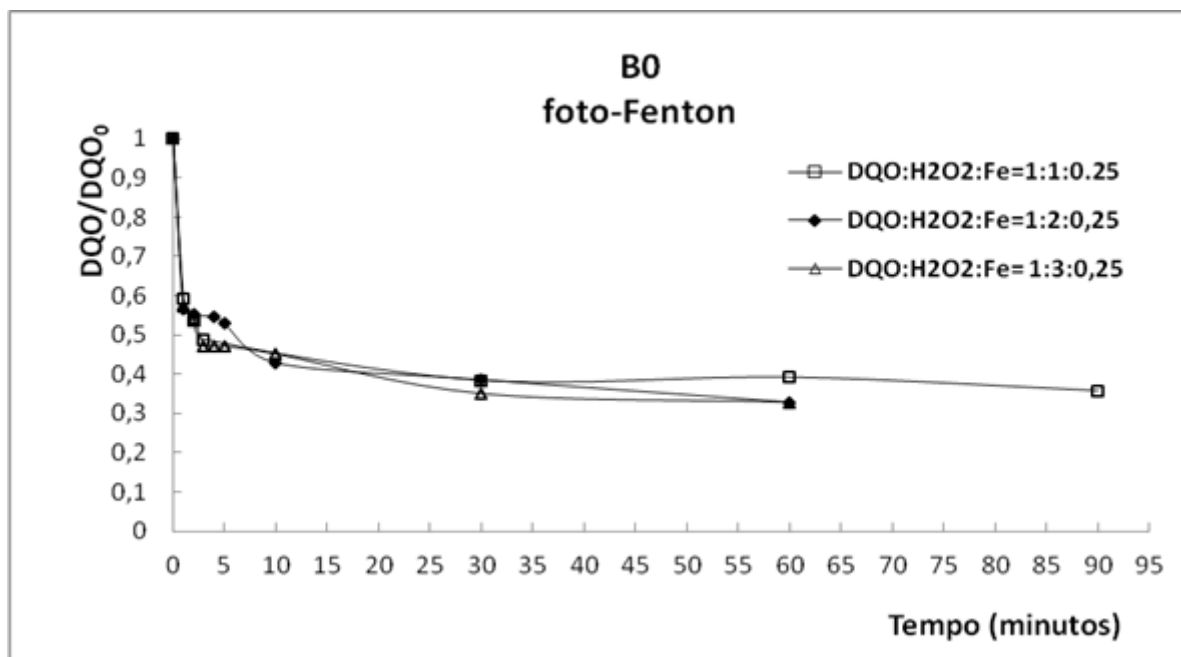


Figura 7.3 - Influência da $[H_2O_2]$ na degradação por Fenton do B0. Condições operacionais: $[Fe^{+2}] = 35 \text{ mg/L}$; B0 = $140 \text{ mgO}_2/\text{L}$; $pH_0 = 3,5$; 150 ; $t = 2\text{h}$; 150 rpm .

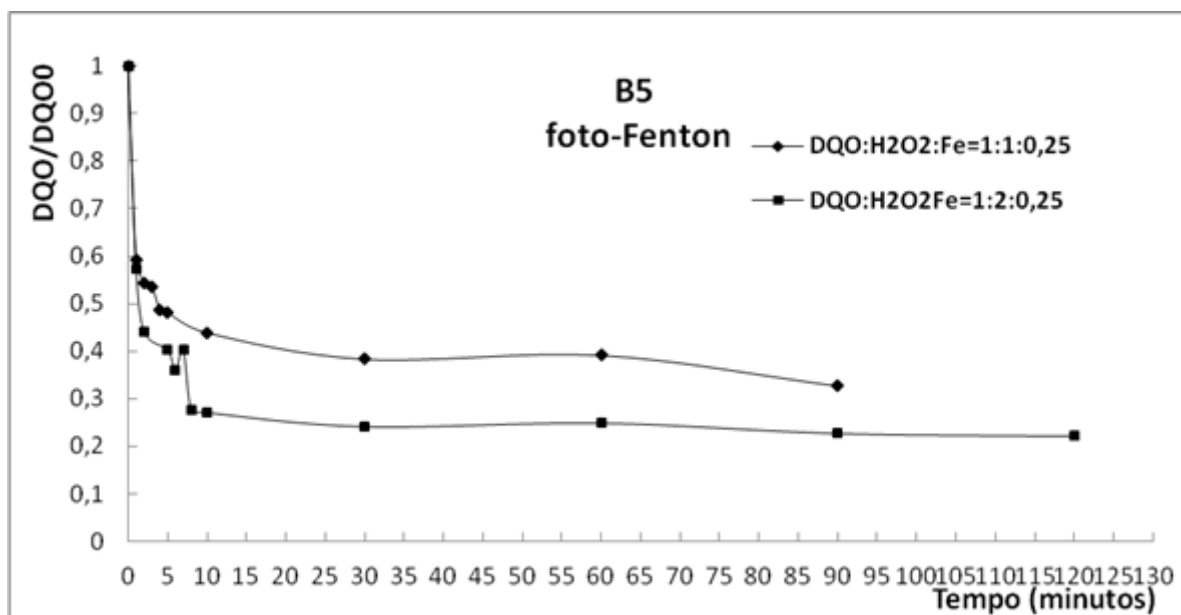


Figura 7.4 - Influência da $[H_2O_2]$ na degradação por Fenton do B5. Condições operacionais: $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe] = 1:1:0,25$; $pH_0 = 3,5$; 150 ; $t = 2\text{h}$; 150 rpm .

Para amostra de B0 ($DQO = 140 \text{ mgO}_2/\text{L}$) empregou-se $[Fe^{2+}] = 35 \text{ mg/L}$ e a $[H_2O_2]$ foi avaliada para 140 mg/L , 280 mg/L e 420 mg/L . Observa-se que o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio na degradação fotoquímica do B0 teve pouco efeito sobre a redução da DQO. Analisando os gráficos de peróxido residual (Figura 7.5), nota-se que o peróxido não

foi fator limitante (exceto para as concentrações mais baixas conforme já observado), já que ainda existia peróxido na reação quando foi alcançada a máxima degradação do composto.

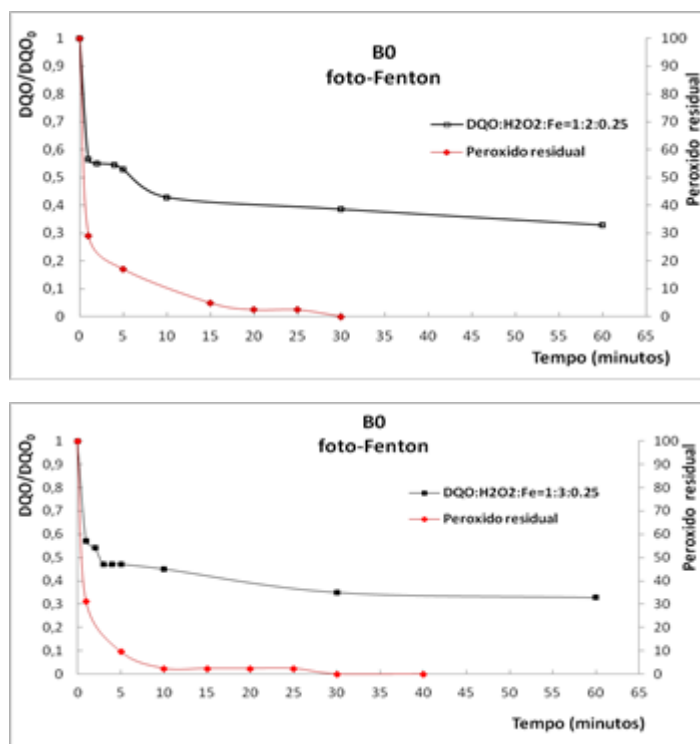


Figura 7.5 - Acompanhamento do peróxido de hidrogênio residual para reação de degradação do B0 por foto Fenton para os testes empregando $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe]=1:2:0,25$ e $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe]=1:2:0,2$. $pH_0=3,5$; 150 rpm; $t=2h$; 150 rpm.

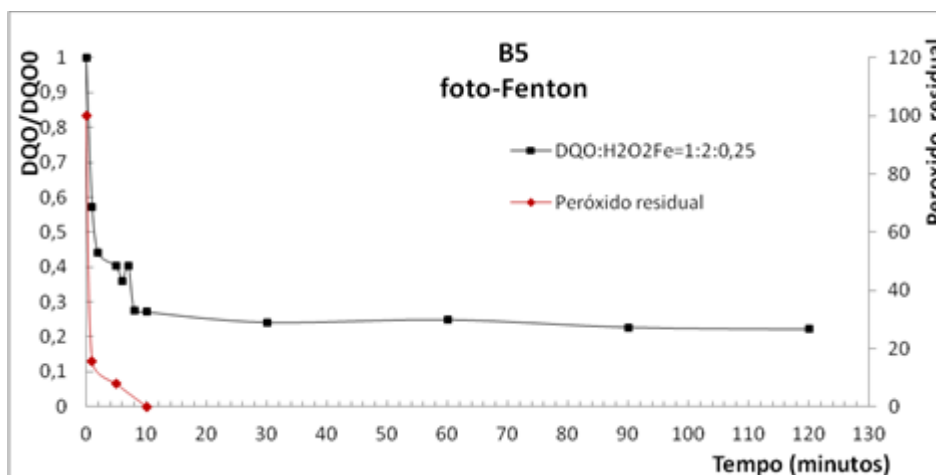


Figura 7.6 - Acompanhamento do peróxido de hidrogênio residual para reação de degradação do B5 por foto Fenton para os testes empregando $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe]=1:2:0,25$. $pH_0=3,5$; 150 rpm; $t=2h$; 150 rpm.

Para a amostra B5, observou-se um aumento de 10% na degradabilidade do composto quando alterou-se a relação $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe]=1:1:0,25$ para $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe]=1:1:0,25$.

Para a determinação das constantes cinéticas, empregou-se inicialmente os modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordens nos três primeiros minutos de reação, que somente foram ajustados para os primeiros 3 minutos de reação. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou os dados experimentais, conforme mostrado na Figura 7.7, com coeficientes de correlação superiores a 0,95, porém ressaltando que o modelo de 1ª ordem também apresentou coeficientes de correlação superiores a 0,9 para todas as misturas (Tabela 7.1).

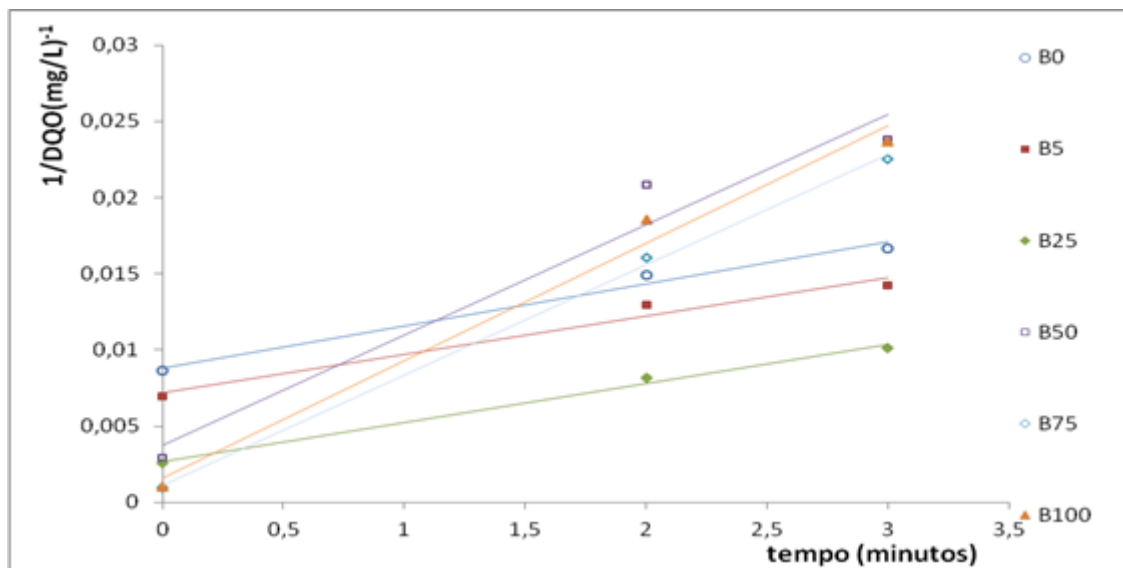


Figura 7.7 - Cinética de 2ª ordem para degradação de misturas diesel/biodiesel por foto-Fenton. Condições experimentais $[H_2O_2]:DQO_0 = 1$, $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 4$ $pH_0=3,6$; 150 rpm DQO = 1000 mgO₂/L; pH = 3.5; t=2h; 150rpm.

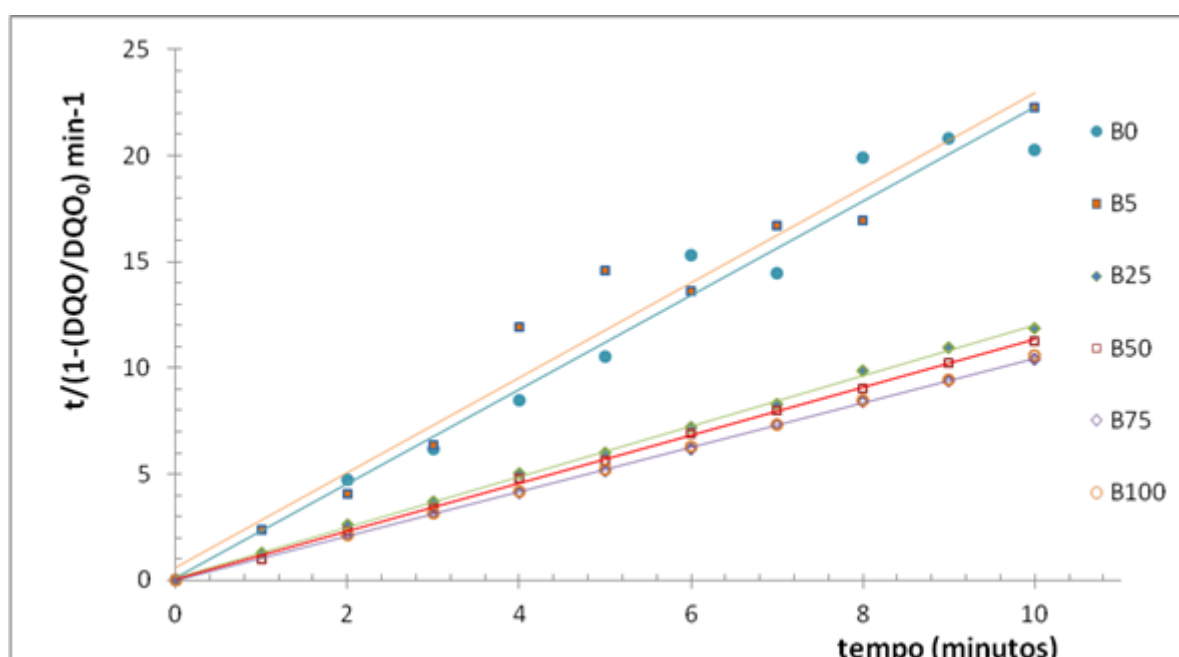
Aplicando o modelo cinético proposto por Chan & Chu (2003), observou-se que este modelo se ajustou adequadamente aos dados experimentais das misturas nos primeiros 10 minutos de reação e não somente nos 3 primeiros minutos conforme os modelos de 1ª e 2ª ordem

Plotando $t/(1-DQO-DQO_0)$ versus tempo (Figura 7.8), obteve-se a velocidade inicial de reação $(-1/p)$. As respectivas constantes cinéticas e coeficientes de correlação estão resumidos na Tabela 7.2.

Tabela 7.1- Resultados do estudo cinético por foto-Fenton: constantes cinéticas para reação de 2ª ordem e coeficientes de correlação.

Amostra	2ª ordem		1ª ordem	
	k (mg ⁻¹ L min ⁻¹)	R ²	k(min ⁻¹)	R ²
B0	2,8x10 ⁻³	0,9851	0,1957	0,9788
B5	2,5X10 ⁻³	0,9722	0,2494	0,9558
B25	2,6x10 ⁻³	0,9926	0,4753	0,9641
B50	7,2 x10 ⁻³	0,956	0,74	0,9251
B75	7,2x10 ⁻³	0,9986	1,098	0,9456
B100	7,7x10 ⁻³	0,9864	1,099	0,9323

Figura 7.8- Cinética do modelo proposto por Chan & Chu para a degradação de misturas diesel/biodiesel por foto-Fenton. Condições experimentais [H₂O₂]:DQO₀ = 1, [H₂O₂]:[Fe²⁺] = 4 pH₀=3,6; 150 rpm; pH = 3.5; 150rpm.



O modelo cinético proposto por Chan & Chu (2003) se ajustou melhor aos dados experimentais para todas as misturas biodiesel/diesel.

Os valores das constantes cinéticas (Tabela 7.2) mostram que a velocidade de degradação do B0 e B5 é bastante semelhante; houve um aumento da velocidade quando a quantidade de biodiesel na mistura foi elevada de 5 para 25%; manteve-se constante quando a proporção variou de 25% para 50% e aumentou para as misturas B75 e B100. Os resultados estão

condizentes com o que foi verificado no acompanhamento das reações de degradação das misturas por foto-Fenton, onde se constatou uma maior refratariedade para as misturas com menor teor de biodiesel.

Tabela 7.2 - Resultados do estudo cinético por foto-Fenton: constantes cinéticas para modelo proposto por Chan & Chu (2003) e coeficientes de correlação.

Amostra	$k = -1/\rho \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
B0	0,370028	0,9772
B5	0,47194	0,9594
B25	0,92285	0,999
B50	1	0,9877
B75	2,34852	0,999
B100	2,30787	0,999

7.5 Conclusões

Aplicando o processo foto-Fenton na degradação de misturas diesel/biodiesel, obteve-se, em menos de 10 minutos de reação, uma remoção de matéria orgânica superior a 80% para as misturas B25, B50, B75e B100 e remoção de 60 a 70% para B0 e B5, utilizando quantidades reduzidas de reagentes: $DQO:[H_2O_2] = 1$ e $[H_2O_2]:Fe^{2+} = 4$. Comparando com o processo biológico, o processo foto-Fenton proporcionou um aumento de 30% na degradação de todas as misturas (exceto B100), inclusive para B5 e B100, que são os compostos que claramente apresentaram uma maior resistência à degradação biológica.

O processo fotoquímico também apresentou uma maior eficiência do que o processo Fenton, sendo este comportamento mais acentuado para o B0, que alcançou degradabilidade 20% maior no processo foto-Fenton do que o Fenton. As outras misturas obtiveram uma melhoria de aproximadamente 10% em comparação com o processo Fenton.

O aumento da $[H_2O_2]$ na faixa estudada, onde $[H_2O_2]:DQO$ variou de 1 para 3, não teve efeito na oxidação do B0. Já para o B5, o aumento da $[H_2O_2]$ provocou um favorecimento da reação, aumentando a remoção da DQO de 60 para 70 %.

O processo de oxidação de misturas diesel/biodiesel por foto-Fenton foi melhor descrito por uma equação cinética proposta por Chan & Chu (2003) para as misturas estudadas, com constantes cinéticas variando de 0,370028(B0) até 2,30787min⁻¹ (B100).

Capítulo - VIII

Testes complementares: Comparação processos UV, UV/H₂O₂, Fenton e foto- Fenton

8 COMPARAÇÃO DA OXIDAÇÃO DE SOLUÇÕES CONTAMINADAS COM MISTURAS DIESEL/BIODIESEL PELOS PROCESSOS UV, UV/H₂O₂, FENTON E FOTO-FENTON.

8.1 Introdução

Grande número de métodos de tratamento de poluentes orgânicos é classificado no âmbito da definição ampla de POAs. A maioria deles usa uma combinação de agentes oxidantes fortes (por exemplo, H₂O₂) com catalisadores (por exemplo, Fe⁺²) e irradiação (STASINAKIS, 2008; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

O peróxido de hidrogênio é um forte agente oxidante e é empregado de maneira geral há pelo menos 20-25 anos no tratamento de águas e esgotos e efluentes industriais e mais recentemente, em correntes gasosas contaminadas (MATTOS *et al.*, 2003). O peróxido de hidrogênio é efetivo no tratamento de efluentes reais que requerem condições de oxidação menos severas (GUEDES *et al.*, 2010).

A radiação UV, com comprimentos de onda de 6 a 400 nm, divide-se em ultravioleta próximo, distante e no vácuo. A energia gerada por essa radiação é suficiente para a remoção de elétrons da camada de valência e, conseqüentemente, capaz de romper algumas ligações químicas. Apesar de a radiação UV conseguir gerar radicais oxidantes, em muitos casos, principalmente quando o composto não sofre fotólise direta, ou quando essa é muito pequena, o uso combinado com outros agentes oxidantes propicia um aumento de eficiência (GROMBONI *et al.*, 2007).

O processo que combina o peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente. Isso ocorre pela grande produção de radical hidroxila, que são altamente oxidantes (VASCONCELOS & GOMES, 2009). O processo UV/H₂O₂ consiste em irradiar o efluente contendo H₂O₂ com radiação UV, cujo comprimento de onda seja inferior a 280 nm. Neste processo, a ligação entre os oxigênios do peróxido de hidrogênio (O-O) sofre uma clivagem e ocorre a geração do radical hidroxila (equação 8.1):



Teoricamente, quanto maior a concentração inicial de peróxido de hidrogênio, maior a produção de radicais hidroxila. No entanto, existe uma concentração ótima de peróxido de

hidrogênio, caso contrário, leva-se à formação de $\text{HO}_2^\bullet$, que apresenta um menor poder oxidante que $^\bullet\text{OH}$. Uma desvantagem deste processo é que ele não pode utilizar a luz solar como fonte de luz UV, porque a energia requerida para fotólise do oxidante não está disponível no espectro solar. Unindo o mecanismo de degradação por fotólise, oriundo do tratamento com radiação UV, ao mecanismo químico oxidativo, oriundo do tratamento com peróxido de hidrogênio, o tratamento híbrido UV/ H_2O_2 geralmente fornece maior degradação que obtida com a aplicação das técnicas individuais (STASINAKIS, 2008; LOPEZ *et al.*, 2003).

Com relação aos processos Fenton e foto-Fenton, conforme descritos em capítulos anteriores, pode-se verificar que são métodos bastante promissores para tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos recalcitrantes (ELMOLLA & CHAUDHURI, 2010).

No presente estudo, será realizada uma comparação dos processos Fenton e foto-Fenton com o processos UV e UV/ H_2O_2 , para se avaliar somente o efeito da fotólise, combinada ou não com o peróxido de hidrogênio, sobre degradação de misturas diesel e biodiesel.

8.2 Objetivo geral

O objetivo geral consistiu em comparar processos que combinam peróxido de hidrogênio, sais de ferro e luz ultravioleta.

Como objetivos específicos destacam-se:

- Avaliar a degradabilidade de misturas diesel e biodiesel utilizando os processos UV, UV/ H_2O_2 , UV/ H_2O_2 , Fenton e foto-Fenton

8.3 Materiais e Métodos

8.3.1 Montagem e procedimento

Os testes UV, UV/ H_2O_2 e foto-Fenton foram conduzidos no foto-reator de bancada especificado no item 5.3.3.1 e utilizou-se biodiesel tipo 3.

Os testes Fenton foram realizados em agitadores *jar-test* conforme apresentados no item 6.3.2.2.

As concentrações de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio utilizadas foram estabelecidas levando-se em consideração os resultados obtidos nos testes de otimização da oxidação de B0 e B100 por processos Fenton e foto-Fenton, ou seja: para B50 adotou-se uma relação para $DQO_0:[H_2O_2]:Fe^{2+} = 1:1:0,25$ e para B5 $DQO :[H_2O_2]: Fe^{2+} = 1:2:0,25$. A reação foi acompanhada ao longo de duas horas por análises de DQO.

8.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados para os quatro diferentes processos, UV-fotólise, UV/ H_2O_2 , Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) e foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$) estão apresentados nas Figuras 8.1 e 8.2, para as amostras de B50 e B5, respectivamente.

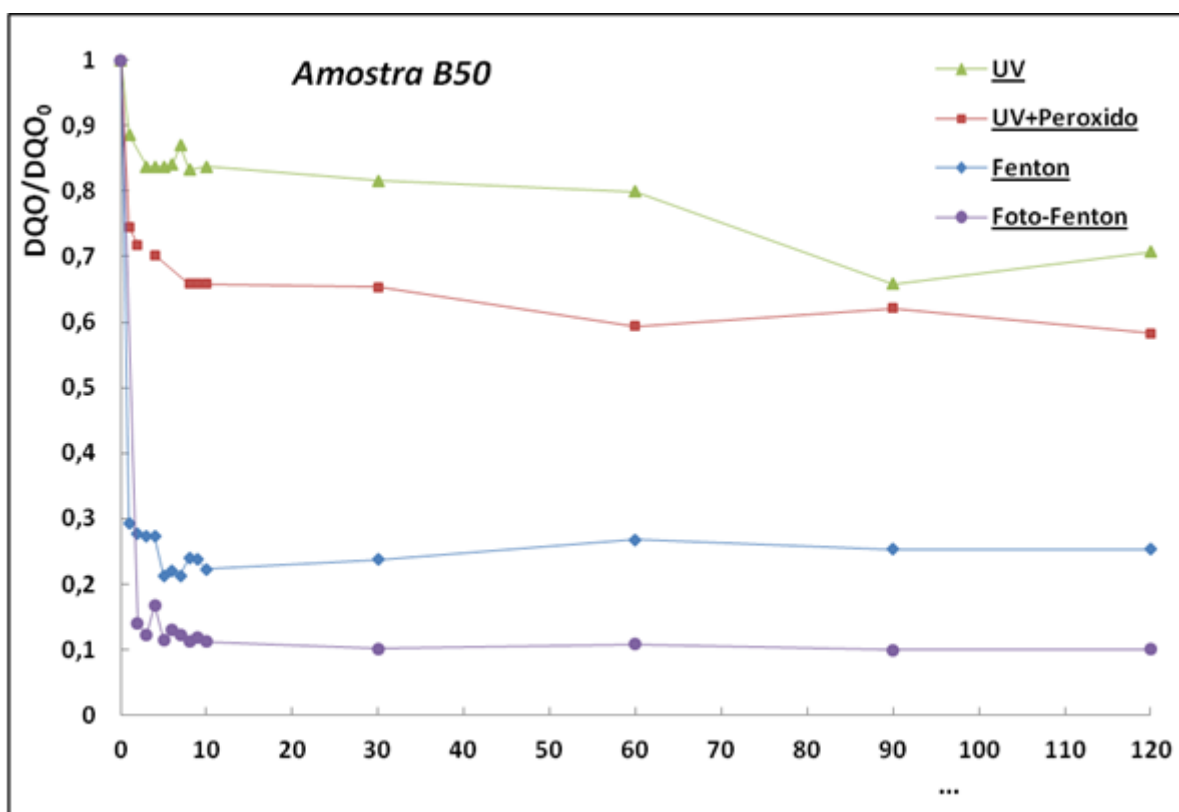


Figura 8.1– Resultados de remoção de DQO da amostra B50 por UV-fotólise, UV/ H_2O_2 , Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) e foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$). $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1:0,25$; pH = 3,5; t=2h; 150 rpm.

Observa-se que para a amostra B50, para a qual se utilizou uma concentração de peróxido de hidrogênio reduzida, a fotólise-UV e UV/ H_2O_2 removeram cerca de 30% e 35% da DQO, respectivamente. A adição do Fe^{2+} levou a oxidação adicional, atingindo para o Fenton, uma remoção de 70% da DQO e para o foto-Fenton uma remoção de 90% da DQO, sendo a maior

remoção para o sistema $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Nessa situação, atribui-se a formação dos radicais hidroxila a reciclagem do Fe^{2+} (SUN *et al.*, 2007).

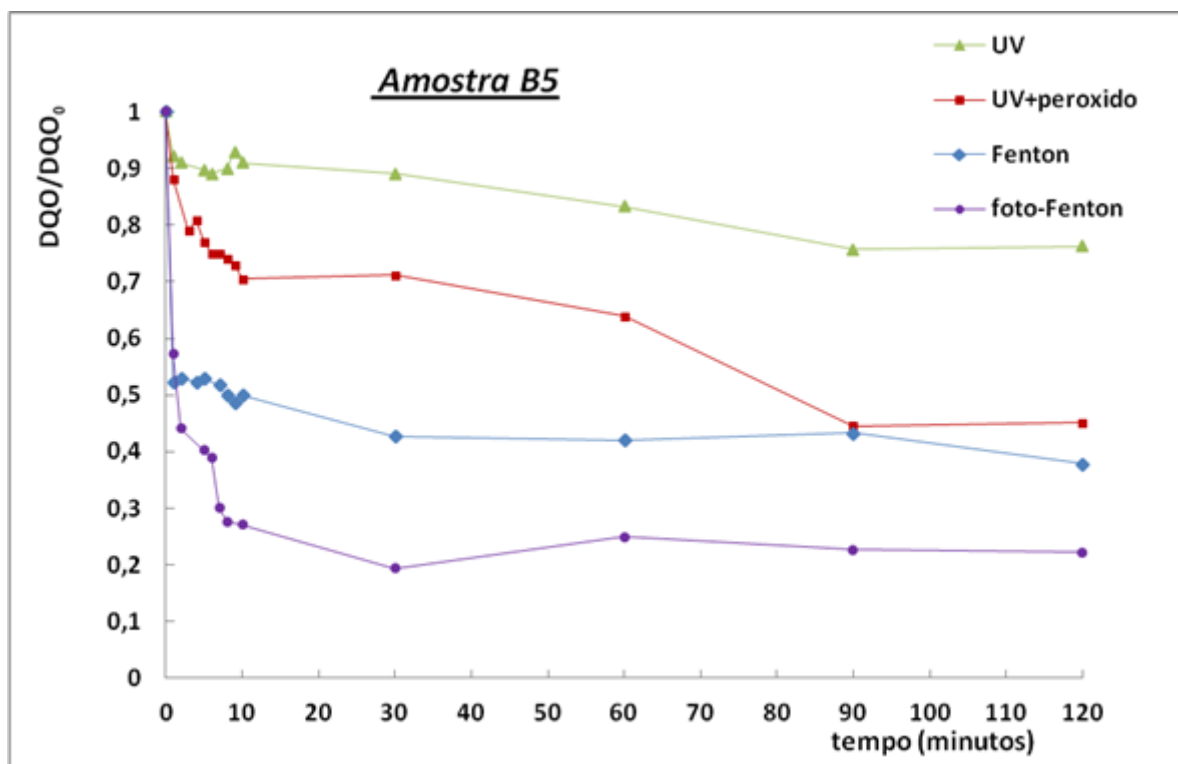


Figura 8.2- Resultados de remoção de DQO da amostra B5 por UV-fotólise, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$). $\text{DQO}_0:[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 1:2:0,25$; $\text{pH} = 3,5$; $t=2\text{h}$; 150 rpm. B5=190mgO₂/L.

Para o B5, no qual foi utilizada uma maior quantidade de peróxido de hidrogênio, observa-se que o sistema $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ foi possível oxidar 60 % da matéria orgânica, semelhantemente ao processo Fenton, mas que requereu uma irradiação de 90 minutos, enquanto o Fenton atingiu este valor logo nos primeiros minutos de reação. Atribui-se o favorecimento do processo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ com o aumento de $[\text{H}_2\text{O}_2]$, ao aumento dos radicais hidroxila em virtude da decomposição de H_2O_2 pela absorção da luz.

O foto-Fenton foi superior a todos os processos, alcançando uma redução de DQO da ordem de 80%. Galvão *et al.* (2006) mostraram que o processo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ degradou 71% do diesel dissolvido em água de mar, massendo necessário um elevado tempo para isto (2 h). Os autores mostraram a importância de se combinarem íons ferrosos, UV e H_2O_2 para que os custos relacionados sejam reduzidos.

Observa-se que nos processos Fenton e foto-Fenton a remoção da matéria orgânica ocorre nos primeiros minutos de reação, em menos de 5 min para o processo Fenton e 10 min para o processo foto-Fenton. Após este tempo, a reação se estabilizou, mesmo ainda existindo peróxido de hidrogênio residual no meio reacional. Isto ocorreu tanto quando foram utilizadas pequenas quantidades de concentração de peróxido de hidrogênio e íonsferrosos (Figuras 6.8, 7.1e8.1), como também quando utilizou-se uma quantidade maior de concentração do peróxido de hidrogênio (Figura6.3 e 8.2).Este resultado induz a duas considerações: 1) A presença de compostos com elevada refratariedade); 2)A formação de compostos intermediários resistentes.

8.5 CONCLUSÕES

Os resultados de degradação de misturas diesel/biodiesel empregando os processosUV-fotólise, UV/H₂O₂,Fenton (H₂O₂/Fe²⁺) e foto-Fenton (H₂O₂/Fe²⁺/UV)mostraram um melhor desempenho para o sistema foto-Fenton, que atingiu conversões de 90% em um minuto de reação para o B50, e de 80% para o B5.

Bons resultados também foram obtidos na oxidação do B50 por processo de Fenton, onde obteve-se 70% de remoção de DQO. Os outros dois processos, UV e UV/H₂O₂não atingiram valores superiores a 40%.

Para a oxidação do B5, o sistema UV/H₂O₂ apresentou os mesmos valores de redução de DQO obtidos no processo Fenton (60%). Entretanto, foram demandados 90 minutos para atingir este patamar de oxidação empregando UV/H₂O₂, enquanto no processo Fenton foram necessáriosmenos de 10 minutos de reação.

O aumento da degradação par B5 empregando UV/H₂O₂ após 90 minutos de reação foi atribuído ao fato de se ter utilizado maior quantidade de [H₂O₂]. Como no ensaio para o B5, utilizou-se uma quantidade maior de [H₂O₂]ocorreu aumento de radicais hidroxila pela decomposição de H₂O₂ pela absorção da luz.

O uso somente da radiação não se mostrou eficiente para degradação de nenhuma das amostras, atingindo uma remoção máxima de DQO de 20%.

Capítulo – IX

Conclusões

9 Conclusões.

Ficou evidenciado no presente estudo, através de testes de solubilidade que não existe uma padronização das características de vários tipos de biodiesel comercial. Obtiveram-se resultados distintos nos testes de solubilidade realizados em três tipos diferentes de biodiesel, sendo que um deles apresentou solubilidade inferior ao diesel nas primeiras 20 horas de agitação do óleo. Portanto, previamente à execução da etapa de oxidação das misturas pelos processos químicos ou biológicos, é necessária a preparação das amostras que consiste em etapas de agitação e filtração

Os processos Fenton e foto-Fenton mostraram-se adequados como tratamentos de águas contaminadas com misturas de diesel e biodiesel. Quando se utilizou quantidade reduzida de reagentes, $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1:0,25$, estas técnicas foram mais eficientes para misturas contendo frações mais elevadas de biodiesel; para misturas contendo frações menores de biodiesel, notadamente abaixo de 50%, esses processos foram mais indicados como pré-tratamentos.

O processo por Fenton, utilizando uma relação de reagentes de $DQO_0:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:2:2$, apresentou para todas as misturas testadas, um aumento de cerca de 30% da biodegradabilidade, avaliada pelo teste *Zahn-Wellens* (OECD, 1992), e um aumento de até 150% da alteração da biodegradabilidade das misturas antes e após o tratamento com Fenton, determinada pela relação DBO_5/DQO .

O processo foto-Fenton mostrou-se mais eficiente que o processo Fenton na degradação de todas as misturas avaliadas, apresentando um aumento de aproximadamente 20% nas misturas contendo frações menores de biodiesel (B0 e B5) e 10% contendo frações maiores de biodiesel para condições em que se utilizou quantidade reduzida de reagentes. Nestas condições, obteve-se uma oxidação superior a 80% da matéria orgânica para todas as misturas, exceto para as frações B0 e B5, que foi de 60%.

Segundo os resultados obtidos, verificou-se que somente com a aplicação de elevadas concentrações de peróxido de hidrogênio é possível alcançar uma completa mineralização para misturas com teor de biodiesel mais baixo, o que poderia onerar muito o processo de degradação. No trabalho foi utilizada uma relação máxima de $[H_2O_2]:DQO = 8$ para o Fenton e $[H_2O_2]:DQO = 4$ e foram obtidas conversões máximas um pouco mais que 70%.

Os ensaios realizados mostraram a adequação de um modelo proposto por Chan & Chu (2003) para os substratos estudados, em que leva em consideração as variações bruscas das taxas de velocidades ao longo da reação de Fenton e foto-Fenton de todas as misturas estudadas, nas diversas proporções de diesel e biodiesel.

Avaliando a aplicabilidade das diferentes tecnologias avançadas de oxidação (UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton e foto-Fenton) na degradação das misturas B5 e B50, verificou-se que os processos Fenton e foto-Fenton apresentaram os melhores resultados. Para o teste com B5, no qual se utilizou uma quantidade maior de reagente ($\text{DQO}_0:[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 1:2:0,25$), percebeu-se que ocorreu uma estabilização da reação durante a primeira hora de teste por processo UV, sendo que a partir deste tempo, verificou-se o decaimento da DQO, resultando, no final da reação, em remoção de DQO semelhante à obtida pelo processo Fenton desde os primeiros minutos de reação. Para o B50, os processos Fenton e foto-Fenton foram muito superiores aos outros processos oxidativos avançados, situando-se em cerca de 40% para o processo Fenton e 50% para o processo foto-Fenton.

Levando-se em consideração o custo benefício, considera-se o sistema Fenton mais adequado para ser utilizado como pré-tratamento do processo biológico, exceto para ambientes em que exista energia solar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMADI, M.; VAHABZADCH, 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, p. 187-195, 2005.
- ALLOUI, F.; KCHAOU, S.; SAYADI, S. Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 353-359, 2009.
- AMARAL, M.C.S. *Caracterização de Lixiviados empregando parâmetros coletivos e identificação de compostos*. 2007. 262p. Dissertação (Mestrando em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (DESA), 2007.
- AMARAL, M. C. S. *Tratamento de efluente de branqueamento de polpa celulósica empregando sistema de microfiltração conjugado com biorreator de membrana*. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, (DESA), 2009.
- AMORIM, C. C. *Utilização do resíduo de despoeiramento do alto forno para tratamento de efluentes*. 2010. 192p. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, (DESA), 2010.
- ANTIZAR-LADISLAO, B.; LOPEZ-REAL, J.; BECK, A. J. Laboratory studies of the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil by in-vessel composting. *Waste Management*, v.25, p.281-289, 2005.
- APHA; AWWA; WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21. ed. Washington: APHA, 2005.
- BABUPONNUSAMI, A.; MATHUKUMAR, K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chemical engineering journal*, v. 183, 1-9, 2012.

BADAWY, M. I.; GHALY, M. Y.; GAD-ALLAH, T. A. Advanced oxidation processes for the removal of organo-phosphorous pesticides from wastewater. *Desalination*, v. 194, 166-175, 2006.

BARROS, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos*. 4ª Edição. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BATISTA, A. P.; NOGUEIRA, R. F. P. Parameters affecting sulfonamide photo-Fenton degradation - Iron complexation and substituent group. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, v. 232, 8-13, 2012.

BENTO, D. M. *Análise Química da Degradação dos Hidrocarbonetos de Óleo Diesel no Estuário da Lagoa dos Patos – Rio Grande/RS*. 2005. 112p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica– Departamento de Geociências, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, 2005.

BIDGA, R. J. Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. *Chemical Engineering*, v. 91, n.12, p.62-66, 1995.

BOTTREL, S. E. C. *Avaliação da remoção da etilenotioréia (ETU) e 1,2,4-triazol através de processos oxidativos avançados e adsorção*. 2012. 120p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, (DESA), 2012.

BUCKER, F. *Biodeterioração de misturas de diesel e biodiesel e seu controle com biocidas*. 2009. 147p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Microbiologia Agrícola e do Ambiente, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

CANIZARES, P.; LOBATO, J.; PAZ, R.; RODRIGO, M. A.; SAEZ, C. Advanced oxidation process for the treatment of olive-oil mills wastewater. *Chemosphere*, v.67, p.832-838, 2007.

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

CHRISTOFF, P. - Óleo Residual de Fritura da Associação Vira Combustível (Biodiesel), UNIFAE Centro Universitário Franciscano do Paraná, 2006. Artigo disponível em:

<<http://www.fae.edu/intelligentia/includes/imprimir.asp?lngIdNoticia=90072>>. Acesso em: 15 nov. 2009.

DEMELLO, J. A.; CARMICHAEL, C. A.; PEACOCK, E. E.; NELSON, R. K.; AREY, J. S.; REDDY, C. M. Biodegradation and environmental behavior of biodiesel mixtures in the sea: An initial study. *Marine Pollution Bulletin*, v.54, p.894-904, 2007.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D.; Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research*, n. 40, 3683-3694, 2006.

DEVI, L. G.; RAJASHEKHAR, K. E.; RAJU, K. S. A.; KUMAR, S. G. Influence of various aromatic derivatives on the advanced photo Fenton degradation of Amaranth dye. *Desalination*, v.270, p.31-39, 2011.

DIAMOND, W. J. *Practical experiment designs for engineers and scientists*. 2.ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989. p. 30.

DOPAR, M.; KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N. Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using design of experiments (DO 360 E). *Chemical Engineering Journal*, v.173, p.267–279, 2011.

DURAN, A.; MONTEAGUDO, J. M.; CARNICER, A. Photo-Fenton mineralization of synthetic apple-juice wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v.168, p.102-107, 2011.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Desalination*, v. 256, p. 43-47, 2010.

EMANI, F.; TEHRANI-BAGHA, A. R.; GHARANJIG, K.; MENDER, F. M. Kinetic study of the factors controlling Fenton-promoted destruction of a non-biodegradable dye. *Desalination*, v.257, p. 124-128, 2010.

FARIA, R. C. M.; RESENDE, M.J.C.; RESENDE, C. M.; PINTO, A. C. Desenvolvimento e Validação de Metodologia de Análise de Misturas Biodiesel: Diesel, utilizando Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas. *Química Nova*, v. 30 n 8, p. 1900-1905, 2007.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja – Taxa de conversão em Ésteres etílicos, Caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, v. 28 n. 1, p. 19-23, 2005.

GUEDES, C. L. B.; CORRER, C. J.; LOBO, I.; ABIB-SAAB, O. J. G. Tratamento de Solo Contaminado com Petróleo utilizando Tensoativos e Peróxido de Hidrogênio. In: *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Londrina, v. 31, n. 2, p. 87 -100, 2010.

FOGLER, H. S. *Elementos de engenharia das reações químicas*. 4ª ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2009.

FORTE, E. J.; AZEVEDO, M. S.; OLIVEIRA, R. C.; ALMEIDA, R. Contaminação de aquífero por hidrocarbonetos: estudo de caso na vila Tupi, Porto Velho – Rondônia. *Química Nova*, v. 30 n. 7, p. 1539-1544, 2007.

FRIEDRICH, L. C.; ZANTA, C. L. P. S. ; MACHULECK JR, A.; QUINA, F. H. Estudo Mecanístico da Reação Fenton e cupro-Fenton por análise voltamétrica in situ. In: 3rd International Workshop Advances in Cleaner Production. 2011, May 18-20, Brazil, São Paulo – S.P.

FRONTISTIS, Z.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; HAPESHI, E.; VENIERI, D.; FATTAKASSINOS, D.; MANTZAVINOS, D. Fast degradation of estrogen hormones in environmental matrices by photo-Fenton oxidation under simulated solar radiation. *Chemical engineering journal*, v.178, p.175-182, 2011.

GALLEGO, J. L. R.; LOREDO, J.; LLAMAS, J. F.; VÁZQUEZ, F.; SÁNCHEZ, J. Bioremediation of diesel-contaminated soils: Evaluation of potential in situ techniques by study of bacterial degradation. *Biodegradation*, v.12, p.325-335, 2001.

GALVÃO, S. A. O.; MOTA, A. L. N.; SILVA, D. N.; MORAES, J. E. F.; NASCIMENTO, C. A. O.; CHIAVONE-FILHO, O. Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel. *Science of the Total Environment*, v.367, p.42-49, 2006.

GROMBONI, C. F.; FERREIRA, A. G.; KAMOGAWA, M. Y.; NOGUEIRA, A. R. Avaliação da reação foto-Fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida. *Química Nova*, v. 30 n. 2, p. 264-267, 2007.

- HAMEED, B. H.; LEE, T. W. Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, n.164, 468-472, 2009.
- HASAN, D. B.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Application of response surfacemethodology in process parameters optimization for phenol mineralization using Fenton's peroxidation. *African Journal o Fiotechnology*, v. 10, n.50 (2011) 10218-10231.
- HE, F.; LEI, L. Degradation kinetics and mechanisms of phenol in photo-Fenton process. *Journal of Zhejiang University Science*, 2004 5(2):198-205.
- HOLLEBONE, B. P.; FIELDHOUSE, B.; LANDRIANULT, M.; DOE, K.; JACHMAN, P. Aqueous Solubility, Dispersibility and Toxicity of Biodiesels *In: International Oil Spill Conference*, Portland, Oregon, 2008.
- JIAN-HUI, S.; SHENG-PENG, S.; MAO-HONG, F.; HUI-QIN, G.; YI-FAN, L.; RUI-XIA, S. Oxidative decomposition of *p*-nitroaniline in water by solar photo-Fenton advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, 187-193, 2008.
- KAMARUDDIN, P. F.; BUSTAM, M. A.; OMAR, A. A. Using Fenton's Reagents for the Degradation of Diisopropanolamine: Effect of Temperature and pH. In: 2011 International Conference on Environment and Industrial Innovation, IPCBEE, vol. 12 (2011)© (2011) IACSIT Press. 2011. p. 12-17.
- KANG, Y.W.; HWANG, K.Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, v. 34, p. 2786-2790, 2000.
- KASIRI, M. B.; KHATAEE, A. R. Photooxidative decolorization of two organic dyes with different chemical structures by UV/H₂O₂ process: Experimental design. *Desalination*, v. 270, 151-159, 2011.
- KASSINOS, D.; VARNAVA, N.; MICHAEL, C; PIERA, P . Homogeneous oxidation of aqueous solutions of atrazine and fenitrothion through dark and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*, v. 74 , p.866-872, 2009.

- KONDO, M. K.; ARCOS, M. A. S. V.; GRASSI, M. T. O. Dissolved Organic Carbon Determination Using FIA and photo-Fenton Reaction. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v.45, n.1, p.81-87, 2002.
- LAPINSKIENÉ, A.; MARTINKUS, P.; REBZDAITÉ, V. Eco-toxicological Studies of diesel and biodiesel fuels in aerated soil. *Environment Pollution*, v.142, p.432-437, 2006.
- LEME, D. M.; GRUMMT, T.; OLIVEIRA, D. P.; SEHR, A.; RENZ, S.; REINE, S.; FERRAZ, E. R. A.; MARCHI, M. R. R.; MACHADO, M. C.; ZOCCOLO, G. J.; MARIN-MORALES, M. A. Genotoxicity assessment of water soluble fractions of biodiesel and its diesel blends using Salmonella assay and the in vitro MicroFlow kit (Litron) assay. *Chemosphere*, v.86, p.512-520, 2012.
- LEMOES, J. L. S.; OLIVEIRA, S. D.; BARROS, C. A.; SCHLITTLER, L. A.F. S. Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs). Propriedades e fatores que afetam sua degradação. *Diálogos & Ciência – Revista da Rede de Ensino FTC Ano III*, n. 11, 79-87, 2009.
- LEVENSPIEL, O. *Engenharia das reações químicas*. 3ª Ed, São Paulo: Edgard blucher, 2000.
- LOPEZ, A.; BOZZI, A.; MASCOLO, G.; KIWI, J. Kinetic investigation on UV and UV/H₂O₂ degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.156, p.121-126, 2003.
- MACHULEK, A.; MORAES, J.E.F.; OKANO, L.T.; SILVERIO, C.A.; QUINA, F.H. Photolysis of ferric ion in the presence of sulfate or chloride ions: implications for the photo-Fenton process. *Photochemica & Photobiological Sciences*, vol. 8, no 7, p. 985-991, 2009.
- MACHULEK, A.; QUINA, F.H.; GOZZI, F.; SILVA, V.O.; FRIEDRICH, L.C. MORAES, J. E.F. Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants. In: *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention – Environmental and Analytical Update*. Croatia: Tomasz Puzyn and Aleksandra Mostrag-Szlichtyng, 2012. cap.11, p. 271-292.

- MANDAL, T.; MAITY, S.; DASGUPTA, D.; DATTA, S. Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment. *Desalination*, v. 250, p. 87-94, 2010.
- MARIANO, A.P. Avaliação do Potencial de Biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel. Tese (Doutorado em Geociência e Meio Ambiente) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.
- MARIANO, A. P.; TOMASELLA, R. C.; OLIVEIRA, L. M.; CONTIERO, J.; ANGELIS, D. F. Biodegradability of diesel and biodiesel blends. *African Journal of Biotechnology*, v.7 n.9, p.1323-1328, 2008.
- MARQUES, M. V.; NACIUK, F. F.; MELLO, A. M. S.; SEIBEL, N. M.; FONTOURA, L. A. M. Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato e etila como padrão interno. *Química Nova*, v. 33 n. 4, p. 978-980, 2010.
- MATER, L.; ROSA, E. V. C.; BERTO, J.; CORRÊA, A. X. R.; SCHWINGEL, P. R.; RADETSKI, C. M. A simple methodology to evaluate influence of H_2O_2 and Fe^{2+} concentrations on the mineralization and biodegradability of organic compounds in water and soil contaminates with crude petroleum. *Journal of Hazardous Materials*, n.149, 379-386, 2007.
- MATTOS, I. L.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio: Importância e determinação. *Química Nova*, v.26, n. 3, p.373-380, 2003.
- MONTEAGUDO, J.M.; DURÁN, A. J. M.; CORRAL, A.; CARNICER, J. M.; FRADES, M. A.; ALONSO, M.A. Ferrioxalate-induced solar photo-Fenton system for the treatment of winery Wastewaters *Chemical Engineering Journal* v.181– 182, p.281– 288, 2012.
- MORAES, M. S.A.; ZINI, C. A.; GOMES, C. B.; BORTOLUZZI, J. H.; MUHLEN, C.; CARAMÃO, E. B. Uso da cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) na caracterização de misturas biodiesel/diesel: aplicação ao biodiesel de sebo bovino. *Química Nova*, v. 34, n. 7, p. 1188-1192, 2011.

MORAIS, J. L.; ZAMORA, P. P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, n. 123, p. 181-186, 2005.

MORAVIA, W. G. *Avaliação do tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário através de Processo Oxidativo Avançado Conjugado com Sistema de Separação por Membranas*. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, (DESA), 2010.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C; CALADO, V. *Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros*. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 463p.

MONTGOMERY, D. C. *Introdução ao Controle Estatístico da Qualidade*. 4ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 513 p.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceriquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, v. 32 n. 3, p. 639-648, 2009.

NICODEM, D. D.; FERNANDES, M. C. Z.; GUEDES, C. L. B.; CORREA, R. J. Photochemical process and the environmental impact of petroleum spills. *Biogeochemistry*, v.39, p.121-138, 1997.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVO, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, v. 30 n. 2, p. 400-408, 2007.

NORR, C.; MEINECKE, S.; BRACKEMANN, H. Modification of the Zahn-Wellens test: determination of the biodegradability of poorly soluble, adsorbing and volatile substances by measurement of oxygen consumption and carbon dioxide production. *Chemosphere*, v. 44 , p.553 – 559, 2000.

OWSIANIAK, M; CHRZANOWSKI, L; SZULC, A; STANIEWSKI, J; OLSZANOWSKI, A; OLEJNIK-SCHMIDT, A. K; HEIPIEPER, H. J. Biodegradation of diesel/biodiesel blends by a consortium of hydrocarbon degraders: Effect of the type of blend and the addition of biosurfactants. *Bioresouce Technology*, v.100, p.1497-1500, 2009.

PAGGA, U. Testing biodegradability with standardized methods. *Chemosphere*, v. 35, n.12, p.2953-2972, 1997.

PASQUALINO, J. C.; MONTANÉ, D.; SALVADO, J. Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-diesel fuels. *Biomass and Bioenergy*, v. 30, p.894-879, 2006.

PEREIRA, C. A.; MARQUES, M. R. C.; PEREZ, D.V. Avaliação da potencialidade de processos Pseudo-Fenton para remediação de solos contaminados por Diesel. *Química Nova*, v. 32 n. 8, p. 2200-2202, 2009.

PE´REZ-MOYA, M.; GRAELLS, M.; CASTELLS, G.; AMIGO, J.; ORTEGA, E. BUHIGAS, G.; PE´REZ, L. M.; MANSILLA, H.D.Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process.*Water research*, v. 44, p. 2533-2540, 2010.

PIGNATELLO, J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A.; Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v.6, n.1, p.1-84, 2006.

PLATA, G. B. O.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. Decomposition f 2-chlorophenol employin goethite as Fenton catalyst II: Reaction kinetics of the heterogeneous Fenton and photo-Fenton mechanisms. *Applied Catalysis B:Environmental*, v.95, p.14-25, 2010.

PONTES, R.F.F; MORAES, J.E.F.;MACHLEK A.;PINTO, J.M. A mechanistic kinetic model for phenol degradation bu the Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, v.176, p.402-413, 2010.

POOLE, A. Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hidroxil radical oxidation. *Water Research*, v. 38, p. 3458-3464, 2004.

PRATES, C. P.; PIEROBON, E. C.; COSTA R. C. Formação do Mercado de Biodiesel no Brasil. *BNDES Setorial*, Rio de Janeiro, v.25, p.39-64, 2007.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Química Nova*, v. 30 n. 5, p. 1374-1380, 2007.

RIOJA, J. C. C. *Uso do Resíduo Siderúrgico na adsorção e perocidação catalítica de surfacante aniônicos*. 2009. 91p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e

Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, (DESA), 2010.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGOM P. Remediation of dyes in textiles effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, v.17, p.247-255, 2001.

SAWER, C.N.; McCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. *Chemistry for Environmental Engineering*. 4thEd, United States of America: McGraw-Hill, 1994.

SILVA, D. N.; ZAGATTO, P. J. P.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. Remediation of Polluted Solils Contaminated with Linear Alkylbenzenes Using Fenton's Reagent. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v.48, special n., p.257-265, 2005.

SILVA, P. T. S.; SILVA, V. L.; BARROS, B. N.; SIMONNOT, M. Phenanthrene and pyrene oxidation in contaminated soils using Fenton's. *Journal of Hazardous Materials*, v.161, p. 967-973, 2009.

SHAH, P.; WEE, C.; WHITE, J. M.; SANFORD, S.; MEIER, G. FIELDHOUSE, B.; LANDRIANULT, M.; DOE, K.; JACHMAN, P. Experimental Determination and Thermodynamic Modelling of Water Content in Biodiesel-Diesel Blends. Renewable Energy Group, Inc www.regfuel.com, 2010.

SOARES, J. J.; MARIANO, A. P.; ANGELIS, D. F.; Biodegradation of biodiesel/diesel blends by *Candida viswanathii*. *African Journal of Biotechnology*, v.8, n. 12, p. 2774-2778, 2009.

STASINAKIS, A. S. Use of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for wastewater treatment – A mini review. *Global Nest Journal*, v. 10, n. 3, p. 376-385, 2008.

SU, C-C.; PUKDEE-ASA, M.; RATANATAMSKUL, C.; LU, M-C.; Effect of operating parameters on decolorization and COD removal of three reactive dyes by Fenton's reagent using fluidized-bed reactor. *Desalination*, v.278, p.211-218, 2011.

SUN, J-H.; SUN, S-P.; FAN, M-H.; GUO, H-Q.; LEE, Y-F., SUN, R-X. A Kinetic study on the degradation of *p*-nitroaniline by Fenton oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, v.148, p.172-177, 2007.

SUN, J-H.; SUN, S-P.; FAN, M-H.; GUO, H-Q.; LEE, Y-F., SUN, R-X. A Oxidative decomposition of *p*-nitroaniline in water by solar photo-Fenton advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, v.153, p.187-193-177, 2008.

SUN, S-P.; LI, C-J., SUN, J-H.; SHI, S-H.; FAN, M-H.; ZHOU, Q. A Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, v.161, p.1052-1057, 2009.

TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R.; BRAUN, A. M.; OLIVEROS, E.; NASCIMENTO, A. O. Degradation of an aminosilicone polymer in a water emulsion by the Fenton and the photo chemically enhanced Fenton reactions. *Chemical Engineering and Processing*, v. 44, p.923-931, 2005.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. *Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos*. Caderno Temático – Volume 3. Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental, LQA, Campinas: 2004.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. Degradação de Benzeno, Tolueno e Xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-Fenton. *Química Nova*, v. 32 n. 8, p. 2058-2063, 2009.

TORRES, E. A; CHIRINOS, H. D.; ALVES, C. T.; SANTOS, D. C.; CAMELIER, L. A. *Análise & Dados*. Bahia v.16, n.1, p. 89-95, 2006.

US PEROXID. H_2O_2 .com.*Iodometric titration*. Disponível em: [HTTP://www.h2o2.com/intro/iodometric.html](http://www.h2o2.com/intro/iodometric.html). Acesso em 20/01/2011.

VASCONCELOS, D. V.; GOMES, A. Tratamento de efluentes de postos de combustíveis para o reuso usando processos oxidativos avançados. *Cadernos UniFoa*. Volta Redonda, ano IV, n. 11, 2009. Disponível em: <<http://www.unifoa.edu.br/cadernos/edicao/11/35.pdf>>

VIEIRA, T. M.; SILVA, E. P.; ANTONIOSI, F.; VIEIRA, J. D. G. Determinação e quantificação da degradação bacteriana de biodiesel de óleo de palma. In I Congresso da Rede de Tecnologia de Biodiesel, 2006, Brasília. I Congresso da Rede de Tecnologia de Biodiesel: artigos técnicos-científicos. Brasília: Estação Gráfica, 2006, p.218 –223

VILLA, R. D.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Environmental implications of soil remediation using the Fenton process. *Chemosphere*, v.71, p.43-50, 2008.

WAKEHAM, W. A.; C; ASSAEL, M. J.; MARMUR, A. ; CONINCK, J.; BLAKE, T. D. Material properties: Measurement and Data. In: TROPEA, C.; UARIN, A. L.; FOSS, J. F. (Ed). *Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics*. United States of America: McGraw-Hill, 1994. p. 160- 161.

OECD, 302 B. Guidelines for Testing of Chemicals. Adopted by the Council on 17th July 1992.

ZHANG, X.; PETERSON, C.; REECE, D.; HAWS, R.; MOLLER, G.; HAWS, R. Biodegradability of biodiesel in the aquatic environment. *Trans. ASAE*, v.41, p.1423-1430, 1998.

APÊNDICE

Apêndice 1

Tabela de Análise de Variância para Redução da DQO do B0 por processo Fenton – Modelo Linear

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F	P
Regressão Linear	2	513,2	256,61	9,70	0,005
Resíduo					
Falta de Ajuste	6	161,7	26,94	1,50	0,505
Erro puro	4	102,8	25,70		
Total	12	777,7			

Apêndice 2

Tabela de Coeficientes de Regressão para Redução da DQO do B0 por processo Fenton – Modelo Linear

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constante	16,68	7,845	2,127	0,059
[H ₂ O ₂]	13,11	3,636	3,606	0,005
[Fe ⁺²]	18,40	7,273	2,530	0,030

R-Sq = 65,99% R-Sq(pred) = 47,44% R-Sq(adj) = 59,19%

Apêndice 3

Tabela de Análise de Variância para Redução da DQO do B0 por processo Fenton – Modelo quadrático

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F	P
Regressão	5	672,490	134,498	8,95	0,006
Linear	2	214,591	107,296	7,14	0,020
Quadrática	2	117,017	58,509	3,89	0,073
Interação	1	42,250	42,250	2,81	0,138
Resíduo					
Falta de Ajuste	3	2,402	0,801	0,03	0,991
Erro puro	4	102,800	25,700		
Total	12	777,692			

Apêndice 4

Tabela de Coeficientes de Regressão para Redução da DQO do B0 por processo Fenton – Modelo quadrático

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constante	-62,246	26,128	-2,382	0,049
[H ₂ O ₂]	0,59	21,304	2,777	0,027
[Fe ⁺²]	1,465	42,609	3,438	0,011
[H ₂ O ₂] ²	-0,0009	5,879	-1,505	0,176
[Fe ⁺²] ²	-0,0059	23,517	-2,526	0,039
[H ₂ O ₂] [Fe ⁺²]	-0,0026	15,507	-1,677	0,138

R-Sq = 86,47% R-Sq(pred) = 77,15% R-Sq(adj) = 76,81%

Apêndice 5 – Cálculo valor máximo de redução da DQO

Para encontrar o ponto que maximiza a resposta estimada, igualaram-se as derivadas parciais a zero. O ponto chamado de ponto estacionário, se existir, pode representar um máximo, mínimo ou ponto de sela:

$$\partial \text{DQO} / \partial [\text{H}_2\text{O}_2] = 0$$

$$\partial \text{DQO} / \partial [\text{Fe}^{2+}] = 0$$

$$y = -62,246 + 0,59x_1 + 1,46x_2 - 0,0009x_1^2 - 0,0059x_2^2 - 0,0026x_1x_2 \quad (5.1)$$

$$\partial y / \partial x_1 = 0,59 - 0,0018x_1 - 0,0026x_2$$

$$\partial y / \partial x_2 = 1,46 - 0,012x_2 - 0,0026x_1$$

$$x_1 = [\text{H}_2\text{O}_2] = 254 \text{ mg/L}$$

$$x_2 = [\text{Fe}^{2+}] = 74 \text{ mg/l}$$

$$y = 57 \%$$

Apêndice 6

Tabela de Análise de Variância para Redução da DQO do B100 por processo Fenton – Modelo Quadrático

Analysis of Variance for redução						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	5	42,8408	42,8408	8,5682	12,78	0,002
Linear	2	30,4327	30,4327	15,2163	22,70	0,001
Square	2	11,4575	11,4575	5,7287	8,54	0,013
Interaction	1	0,9506	0,9506	0,9506	1,42	0,273
Residual Error	7	4,6930	4,6930	0,6704		
Lack-of-Fit	3	1,2077	1,2077	0,4026	0,46	0,724
Pure Error	4	3,4853	3,4853	0,8713		
Total	12	47,5338				

Apêndice 7

Tabela de Coeficientes de Regressão para Redução da DQO do B100 por processo Fenton – Modelo quadrático

Estimated Regression Coefficients for redução				
Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	98,0040	0,3662	267,641	0,000
peroxido	0,1238	0,2895	0,428	0,682
ferro	1,9465	0,2895	6,724	0,000
peroxido*peroxido	0,0292	0,3104	0,094	0,928
ferro*ferro	-1,2682	0,3104	-4,085	0,005
peroxido*ferro	0,4875	0,4094	1,191	0,273
S = 0,818797 PRESS = 14,0338				
R-Sq = 90,13% R-Sq(pred) = 70,48% R-Sq(adj) = 83,07%				

Apêndice 8

Tabela de Análise de Variância para Redução da DQO do B0 por processo foto-Fenton – Modelo Quadrático

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F	P
Regressão	5	2390,1	478,02	11,46	0.000
Linear	2	1253,3	40,15	0,96	0,399
Quadrática	2	772,3	386,16	9,92	0,001
Interação	1	364,5	364,50	8,74	0,008
Resíduo	20	834,0	41,70		
Falta de Ajuste	3	300,1	100,02	3,18	0,051
Erro puro	17	533,9	31,41		
Total	25	3224,0			

Apêndice 9

Tabela de Coeficientes de Regressão para Redução da DQO do B0 por processo foto-Fenton – Modelo quadrático

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constante	50,1844	13,5452	3,705	0,001
[H ₂ O ₂]	8,1283	8,4503	0,962	0,348
[Fe ⁺²]	2,7261	2,1126	1,290	0,212
[H ₂ O ₂] ²	-3,3938	1,7312	-1,960	0,064
[Fe ⁺²] ²	-0,4387	0,1082	-4,054	0,001
[H ₂ O ₂] [Fe ⁺²]	1,6875	0,5708	2,957	0,008

R-Sq = 74,13% R-Sq(pred) = 58,13% R-Sq(adj) = 67,67%