



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE
TRIFLURALINA POR OXIDAÇÃO-COAGULAÇÃO
COM FERRATO DE POTÁSSIO E PROCESSOS
FENTON COMBINADOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MARCELO LUÍS WILDE

Santa Maria, RS, Brasil

2006

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE
TRIFLURALINA POR OXIDAÇÃO-COAGULAÇÃO COM
FERRATO DE POTÁSSIO E PROCESSOS FENTON
COMBINADOS**

por

Marcelo Luís Wilde

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de
Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em
Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como
requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Tit. Dr. Ayrton Figueiredo Martins

Santa Maria, RS, Brasil

2006

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE TRIFLURALINA
POR OXIDAÇÃO-COAGULAÇÃO COM FERRATO DE POTÁSSIO E
PROCESSOS FENTON COMBINADOS**

elaborada por
Marcelo Luís Wilde

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ayrton Figueiredo Martins
(Presidente/Orientador)

Maria do Carmo Ruaro Peralba, Dr. (UFRGS)

Rogério Marcos Dallago, Dr. (URI)

Santa Maria, 27 de outubro de 2006.

"Quem, de três milênios,
não é capaz de se dar conta,
vive na escuridão, na sombra,
a mercê dos dias, do tempo"

Johann Wolfgang von Goethe

AGRADECIMENTOS

A Deus que, de várias formas, abre caminhos para novas descobertas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, financiador deste trabalho.

Ao Prof. Ayrton pela capacidade de nos estimular a enfrentar novos desafios dia após dia, proporcionando nosso crescimento profissional e intelectual; obrigado pela oportunidade e pelos incentivos.

Aos professores José Néri G. Paniz e Djalma D. da Silveira pelas valiosas sugestões prestadas no exame de qualificação.

Aos professores Maria do Carmo R. Peralba e Rogério M. Dallago pela participação na banca examinadora e consideráveis sugestões.

Ao professor José D. Fabris pela colaboração e disponibilidade para as análises de Espectroscopia Mössbauer.

Aos demais professores que direta ou diretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais e minhas irmãs pelo estímulo e apoio incondicional e por fazerem da nossa família um verdadeiro lar, transmitindo toda experiência, incentivo e amor.

Aos amigos e colegas do LATER: André, Carla, Daniel, Danielle, Elisiane, Eliza, João, Juraci, Nádia, e Tibiriçá pelo convívio, incentivo e apoio durante a realização desta dissertação.

Aos funcionários do PPGQ.

Aos demais familiares pelo apoio e apreço.

Aos colegas do SQIA pelo convívio e colaborações.

**Dedico esta aos meus queridos
pais, Edson e Valéria,
e as minhas irmãs
Eliane e Elisandra.**

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE FIGURAS.....	XV
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XV
RESUMO	XVII
ABSTRACT	XIX
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Efluente da produção do herbicida trifluralina	4
2.2 Coagulação/Floculação.....	5
2.2.1 Espécies de Fe(III) em função do pH.....	7
2.3 Ferrato(VI).....	7
2.3.1 Síntese de Ferrato de Potássio.....	9
2.3.1.1 Preparação de Fe(VI) por via seca.....	9
2.3.1.2 Preparação de Fe(VI) por via eletrolítica.....	9
2.3.1.3 Preparação do Fe(VI) por via úmida.....	9
2.3.2 Estabilidade do íon Fe(VI).....	10
2.3.2.1 Espécies de Fe(VI) em função do pH.....	11
2.3.3 Potencial Oxidante-coagulante do Fe(VI)	12
2.4 Processos Avançados de Oxidação (PAOs)	13
2.4.1 Reagente Fenton.....	14
2.4.2 Foto-Fenton.....	15
2.4.3 Radiação UV em PAOs	15
2.5 Planejamento e otimização de experimentos.....	16
2.6 Interferentes na determinação da demanda química de oxigênio (DQO)	17
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
3.1. Materiais	20
3.1.1. Aparelhos e acessórios.....	20
3.2 Métodos	20
3.2.1 Amostra do efluente.....	20
3.2.2 Preparação do Ferrato de Potássio.....	21
3.2.2.1 Determinação da Pureza do ferrato de potássio	22

3.2.2.2	Recuperação do resíduo de hidróxido de potássio.....	23
3.2.2.3	Espectroscopia Mössbauer	23
3.2.3	Monitoramento do efluente.....	24
3.2.3.1.	Absorbância na região UV-Vis	24
3.2.3.2.	Determinação da concentração de cloreto.....	24
3.2.3.3.	Determinação da DQO.....	24
3.2.3.4	Determinação da concentração residual de H ₂ O ₂	26
3.2.3.4.	Determinação dos espectros de emissão da lâmpada.....	26
3.2.4	Sistemas Reacionais	26
3.2.4.1	Processo de oxidação-coagulação	27
3.2.4.2	Processo de oxidação-coagulação-Fenton.....	27
3.2.4.3	Processo de oxidação-coagulação-foto-Fenton	28
3.2.5	Análise Estatística	29
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1	Caracterização do Ferrato de potássio.....	30
4.1.1	Espectroscopia Mössbauer.....	30
4.1.2	Pureza e rendimento da síntese do K ₂ FeO ₄	31
4.2	Determinação da DQO do efluente AA	32
4.2.1	Determinação da DQO de amostras padrão e do efluente AA	32
4.3	Oxidação-coagulação com ferrato de potássio	34
4.3.1	Redução da cor absorciométrica	34
4.3.2	Análise estatística	36
4.3.3	Influência das variáveis	38
4.3.3.1	Efeito do pH	39
4.3.3.2	Efeito da concentração do íon Ferrato(VI).....	40
4.4	Oxidação-coagulação-Fenton	41
4.4.1	Redução da cor absorciométrica	42
4.4.2	Redução da DQO.....	45
4.4.3	Análise Estatística	46
4.4.4	Influência das variáveis	48
4.4.4.1	Efeito do pH	49
4.4.4.2	Efeito da concentração íon Fe(VI) → Fe(III)	50
4.4.4.3	Efeito da concentração de H ₂ O ₂	52
4.4.4.4	Modelo simplificado das reações	53

4.5 Oxidação-coagulação-foto-Fenton	54
4.5.1 Redução da cor absorciométrica	55
4.5.2 Redução da DQO.....	58
4.5.3 Análise estatística	59
4.5.4 Influência das variáveis	61
4.5.4.1 Efeito do pH	62
4.5.4.2 Efeito da concentração do íon $\text{Fe(VI)} \rightarrow \text{Fe(III)}$	63
4.5.4.3 Efeito da concentração de H_2O_2	65
4.5.4.4 Efeito da Temperatura.....	66
4.5.4.5 Modelo simplificado das reações	67
4.6 Comparação entre os processos estudados	67
5. CONCLUSÕES	70
6. PERSPETIVAS PARA FUTUROS TRABALHOS.....	72
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potencial redox para alguns oxidantes/coagulantes usados no tratamento de águas e efluentes.....	13
Tabela 2. Potencial de oxidação de alguns oxidantes em meio aquoso.....	14
Tabela 3. Características da corrente efluente AA.	21
Tabela 4. Características da amostra de Ferrato de Potássio por espectroscopia Mössbauer..	30
Tabela 5. Comparação de diferentes rendimentos obtidos para a síntese do K_2FeO_4 segundo os três planejamentos desenvolvidos no presente trabalho.....	32
Tabela 6. DQO com correção para a interferência do íon Cl^- em amostra padrão de glicose e AA.....	33
Tabela 7. Planejamento estrela para o processo de oxidação-coagulação com Fe(VI) e as respostas obtidas.	34
Tabela 8. Parâmetros ANOVA para o modelo quadrático do planejamento de superfície de resposta de oxidação-coagulação.....	37
Tabela 9. Coeficientes de regressão estimados e valores correspondentes de t (Teste t de student) e p (Probabilidade) para a redução de cor absorciométrica do efluente AA para o processo de oxidação-coagulação.	37
Tabela 10. Planejamento composto central para o processo de oxidação-coagulação-Fenton e as respostas obtidas.	42
Tabela 11. Parâmetros ANOVA para o modelo quadrático do planejamento de superfície de resposta de oxidação-coagulação-Fenton.....	46
Tabela 12. Coeficientes de regressão estimados e valores correspondentes de t (Teste t de student) e p (Probabilidade) para a redução de cor absorciométrica do efluente AA para o processo de oxidação-coagulação-Fenton.	47
Tabela 13. Planejamento composto central para o processo de oxidação-coagulação-foto-Fenton e as respostas obtidas.....	55
Tabela 14. Coeficientes de regressão estimados e valores correspondentes de t (Teste t de student) e p (Probabilidade) para a redução de cor absorciométrica do efluente AA para o processo de oxidação-coagulação-foto-Fenton.....	60
Tabela 15. Parâmetros ANOVA para o modelo quadrático do planejamento de superfície de resposta de oxidação-coagulação-foto-Fenton.....	60
Tabela 16. Comparação entre diferentes PAOs aplicados ao mesmo lote do efluente AA.	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma parcial da produção do herbicida trifluralina e a geração de correntes efluentes.....	4
Figura 2. Configuração da dupla camada elétrica.	6
Figura 3. Distribuição das espécies de Fe^{3+} em diferentes pH.....	7
Figura 4. Diagrama de Pourbaix (potencial redox <i>versus</i> pH) para concentrações de ferro 1 mol L^{-1}	11
Figura 5. Distribuição das espécies de Fe(VI) em diferentes pH.....	12
Figura 6. Planejamento em estrela para duas variáveis (A) e três variáveis, baseado na metodologia de superfície de resposta.....	17
Figura 7. Esquema da geração de gás cloro na produção do oxidante hipoclorito de potássio.	22
Figura 8. Sistema para a determinação da DQO. 1: Cilindro de N_2 , 2: Bomba peristáltica, 3: Bloco Digestor, 4: Tubo de digestão, 5: Sistema de resfriamento, 6: Fracionador de gases, 7: Tubo captador de cloretos.	25
Figura 9. Esquema do sistema reacional tanque agitado para oxidação-coagulação e oxidação-coagulação-Fenton. 1: reator; 2: agitador magnético; 3: termômetro; 4: sistema de resfriamento.	28
Figura 10. Reator tipo tanque agitado para o processo de oxidação-coagulação-foto-Fenton. 1: Reator; 2: agitador magnético; 3: lâmpada UV com bulbo de quartzo; 4: sistema de resfriamento; 5: termômetro.	29
Figura 11. Espectro Mössbauer da amostra de K_2FeO_4 sintetizado. (A) 10 mm s^{-1} , (B) $2,5\text{ mm s}^{-1}$	31
Figura 12. (A) Influência da concentração de cloreto sobre a DQO e (B) curva de calibração para padrões de ftalato ácido de potássio.	33
Figura 13. Acompanhamento da redução de cor absorciométrica obtida por oxidação-coagulação com K_2FeO_4	35
Figura 14. Superfície de resposta para o modelo quadrático da redução de cor absorciométrica do efluente água de aminação por oxidação-coagulação com K_2FeO_4	36

Figura 15. Modelo de regressão dos valores observados <i>versus</i> os valores preditos da superfície de resposta descrevendo a eficiência da redução da cor absorciométrica por meio de oxidação-coagulação com K_2FeO_4 .	38
Figura 16. (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento estrela e (B) Curva dos principais parâmetros e desejabilidade para a eficiência da redução de cor absorciométrica do efluente AA para o processo de oxidação-coagulação.	39
Figura 17. Acompanhamento do pH durante o processo de oxidação-coagulação com K_2FeO_4 (500 mL, AA 100%, 60 min).	40
Figura 18. Acompanhamento da eficiência da remoção da DQO do efluente AA para o processo de oxidação-coagulação com Fe(VI) (500 mL AA 100%, 60 min de tratamento).	41
Figura 19. (A) Acompanhamento da redução de cor absorciométrica obtida por oxidação-coagulação-Fenton (500 mL AA 100%, 60 min de tratamento, medida em 420 nm). (B) Redução de cor absorciométrica obtida apenas pelo processo de oxidação-coagulação e pelo processo Fenton.	43
Figura 20. Superfície de resposta para o modelo quadrático da redução de cor absorciométrica do efluente AA por oxidação-coagulação-Fenton (500 mL AA 100%, 60 min de tratamento, medida em 420 nm) (A) pH <i>vs</i> $[Fe(VI)] \rightarrow [Fe(III)]$, (B) pH <i>vs</i> $[H_2O_2]$ e (C) $[Fe(VI)] \rightarrow [Fe(III)]$ <i>vs</i> $[H_2O_2]$.	44
Figura 21. Acompanhamento da eficiência da remoção da DQO do efluente AA para o processo de oxidação-coagulação-Fenton (500 mL AA 100%, 240 min de tratamento).	45
Figura 22. Modelo de regressão dos valores observados <i>versus</i> os valores preditos da superfície de resposta descrevendo a eficiência da redução da cor absorciométrica por oxidação-coagulação-Fenton.	47
Figura 23. (A) Diagrama de Pareto dos efeitos e (B) Curva dos principais parâmetros e desejabilidade para a eficiência da redução de cor absorciométrica do efluente AA para o processo de oxidação-coagulação-Fenton.	48
Figura 24. Acompanhamento da variação do pH durante o processo de oxidação-coagulação-Fenton.	50
Figura 25. Acompanhamento da eficiência do consumo de H_2O_2 durante o processo de oxidação-coagulação-Fenton.	53

Figura 26. Esquema simplificado das reações durante o processo oxidação-coagulação-Fenton, em pH ácido, onde RH = composto orgânico, RO = composto orgânico oxidado e R· = composto orgânico radicalar.....	54
Figura 27. (A) Acompanhamento da redução de cor absorciométrica obtida por oxidação-coagulação-foto-Fenton (500 mL AA 100%, 60 min de tratamento, medida em 420 nm). (B) Redução de cor absorciométrica obtida apenas pelo processo de oxidação-coagulação e pelo processo foto-Fenton.....	56
Figura 28. Superfície de resposta para a redução de cor absorciométrica do efluente AA por oxidação-coagulação-foto-Fenton (500 mL, AA 100%, 240 min, 420 nm). (A) pH vs [Fe(VI)]→[Fe(III)], (B) pH vs [H ₂ O ₂], (C) pH vs T, (D) [Fe(VI)]→[Fe(III)] vs [H ₂ O ₂], (E) T vs [Fe(VI)]→[Fe(III)], (F) T vs [H ₂ O ₂].	57
Figura 29. Acompanhamento da eficiência da remoção da DQO do efluente AA para o processo de oxidação-coagulação-foto-Fenton (500 mL, AA 100%, 240 min de tratamento).....	59
Figura 30. Modelo de regressão dos valores observados <i>versus</i> os valores preditos da superfície de resposta descrevendo a eficiência da redução da cor absorciométrica por oxidação-coagulação-foto-Fenton.....	61
Figura 31. (A) Diagrama de Pareto dos efeitos e (B) Curva dos principais parâmetros e desejabilidade para a eficiência da redução de cor absorciométrica do efluente AA para o processo de oxidação-coagulação-foto-Fenton.....	62
Figura 32. Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio, de média pressão, 125 W (Philips), usada durante o processo foto-Fenton. (A) Sem o poço de proteção e (B) com o poço de proteção de quartzo.	65
Figura 33. Acompanhamento da eficiência do consumo de H ₂ O ₂ durante o processo de oxidação-coagulação-foto-Fenton.....	66
Figura 34. Esquema simplificado das reações durante o processo oxidação-coagulação-Fenton, em pH ácido, onde RH = composto orgânico.	67
Figura 35. Comparação da eficiência da remoção da cor absorciométrica e DQO para os três processos estudados. 1: oxidação-coagulação com ferrato de potássio, 2: oxidação-coagulação-Fenton e 3: oxidação-coagulação-foto-Fenton.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- AA: Efluente água de aminação;
- RSM: Response surface methodology (metodologia de superfície de resposta);
- CCD: Central Composite Design (planejamento composto central)
- η : Eficiência de remoção;
- η_{Abs} : Eficiência de remoção da Cor absorciométrica;
- η_{DQO} : Eficiência de remoção da Demanda química de oxigênio;
- DQO: Demanda química de oxigênio;
- ANOVA: Análise de variância;
- EPA: Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América;
- PBTs: Substâncias bioacumulativas tóxicas;
- CODB: Carbono orgânico dissolvido biodegradável;
- PAOs: Processos avançados de oxidação;
- LATER: Laboratório de Pesquisa em Tratamento de Efluentes e Resíduos;
- PCT: p-Clorotolueno;
- AN: Água de neutralização;
- ψ : Potencial psi;
- ξ : Potencial zeta;
- DBO: Demanda bioquímica de oxigênio;
- THMs: Trihalometanos;
- TAOs: Tecnologias avançadas de oxidação;
- $h\nu$: Quantum de Radiação eletromagnética;
- VUV: Radiação eletromagnética ultravioleta vácuo;
- UV-A: Radiação eletromagnética ultravioleta de 315-400 nm;
- UV-B: Radiação eletromagnética ultravioleta de 280-315 nm;
- UV-C: Radiação eletromagnética ultravioleta de 200-280 nm;
- n: Número de experimentos no ponto central;
- K: Número de variáveis do planejamento;
- β : Coeficientes das variáveis estudadas;
- x_1 e x_2 : variáveis de primeira ordem na equação quadrática;
- x_1^2 e x_2^2 : variáveis de segunda ordem na equação quadrática;

- Ø: diâmetro;
- h: altura;
- COT: Carbono orgânico total;
- $\lambda_{\text{máx}}$: Comprimento de onda de máxima absorbância;
- Br: Branco;
- C_0 : Concentração inicial;
- C_F : Concentração final;
- RSD: Desvio padrão relativo;
- LQ: limite de quantificação;
- A: Coeficiente representando a variável pH na equação quadrática;
- B: Coeficiente representando a variável $[\text{Fe}^{\text{VI}}]$ na equação quadrática;
- C: Coeficiente representando a variável $[\text{H}_2\text{O}_2]$ na equação quadrática;
- D: Coeficiente representando a variável T ($^{\circ}\text{C}$) na equação quadrática;
- F: Teste de Fischer;
- t: Teste de Student;
- p : Probabilidade;
- SQ: Soma quadrática;
- nGL: Número de graus de liberdade;
- MQ: Média quadrática;
- H_2O_2 res.: Peróxido de hidrogênio residual;
- RH: Composto orgânico;
- RO: Composto orgânico oxidado;
- PCBTF = *p*-cloro-trifluoro-benzeno;

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

TRATAMENTO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE TRIFLURALINA POR OXIDAÇÃO-COAGULAÇÃO COM FERRATO DE POTÁSSIO E PROCESSOS FENTON COMBINADOS

AUTOR: MARCELO LUÍS WILDE

ORIENTADOR: AYRTON FIGUEIREDO MARTINS

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 27 de outubro de 2006.

A produção industrial do herbicida trifluralina gera a corrente efluente *água de aminação* (AA), tóxica e recalcitrante a processos convencionais, tais como o tratamento microbiológico. Para o estudo da degradação deste efluente escolheu-se uma recente e promissora alternativa para a degradação de biorecalcitrantes - a oxidação-coagulação com Ferrato de Potássio (K_2FeO_4) - que demonstra alto poder oxidante, de 2,2 a 0,72 V, em toda faixa de pH. Foi aplicado, também, neste estudo, a metodologia de planejamento com superfície de resposta (RSM), tendo-se como variáveis independentes, o pH e a concentração de K_2FeO_4 ; e como variável dependente, a remoção de cor. A equação de regressão resultante do planejamento estrela, para o modelo quadrático, é $\eta_{Abs} (\%) = 26,142 - 1,044A - 2,065A^2 - 0,941B - 0,505B^2 + 1,55AB$. Os resultados do modelo de superfície de resposta de segunda ordem, na forma de análise de variância (ANOVA), demonstraram que o modelo quadrático é superior ao modelo linear e evidenciaram que a máxima redução da cor absorciométrica (29%) ocorre com pH inicial 7 e com a menor concentração de ferrato de potássio utilizada. Da mesma forma, obteve-se redução da demanda química de oxigênio (DQO) de 49,5%.

Como a redução do ferrato de potássio produz sais de Fe(III) em solução, aproveitou-se a grande potencialidade para a combinação como fonte de íons férricos para o reagente Fenton, adicionando H_2O_2 para a geração de radicais hidroxil ($HO\cdot$). Foi, então, aplicado um novo planejamento baseado em RSM, avaliando a potencialidade do processo de oxidação-coagulação-Fenton com as variáveis independentes pH, concentração de $Fe(VI) \rightarrow Fe(III)$ e H_2O_2 , e, como variável dependente para a avaliação dos resultados, a eficiência da redução da cor absorciométrica.

A equação de regressão resultante deste planejamento, para o modelo quadrático, que se mostrou superior ao modelo linear é $\eta_{\text{Abs}} (\%) = 36,9 - 21,58A + 8,37A^2 + 1,36B + 0,92B^2 + 1,08C + 1,52C^2 + 1,27AB - 1,34AC + 1,33BC$. Os resultados da análise ANOVA evidenciaram que a máxima redução da cor absorciométrica ocorre quando o pH inicial foi 3, usando-se 10 g L⁻¹ de Fe(VI) e 20 g L⁻¹ peróxido de hidrogênio. Assim, se obteve ainda redução da cor absorciométrica da ordem de 96% e, da DQO, de 57%.

Por ainda acreditar num aumento da eficiência da geração de radicais HO·, o processo anterior foi combinado à radiação UV, realizando-se então o chamado processo oxidação-coagulação-foto-Fenton e, como nos anteriores, através de RSM avaliaram-se as variáveis independentes, pH, concentração de Fe(VI) → Fe(III), H₂O₂ e temperatura. Como variável dependente foi escolhida a redução da cor absorciométrica.

A equação resultante para este planejamento, para o modelo quadrático, superior ao linear, é $\eta_{\text{Abs}} (\%) = 38,3 - 20,2A + 8,12A^2 - 0,27B + 3,73B^2 + 0,3C + 3,6C^2 + 1,67D + 3,1D^2 + 1,72AB + 0,51AC - 1,82AD + 0,74BC - 1,11BD + 0,03CD$. Os resultados da ANOVA demonstraram que a máxima redução ocorreu quando o pH inicial foi 3, usando-se 10 g L⁻¹ de Fe(VI), 20 g L⁻¹ peróxido de hidrogênio e temperatura de 60 °C. A máxima eficiência alcançada no tratamento do efluente AA pelo processo de oxidação-coagulação-foto-Fenton foi de 95% e, de 85%, para a cor absorciométrica e a DQO, respectivamente.

A eficiência dos processos estudados, como pré-tratamento oxidativo-coagulante-oxidativo para posterior tratamento convencional (ex. microbiológico), pode ser interessante alternativa para o tratamento da corrente recalcitrante AA.

Palavras-chaves: Oxidação, Coagulação, Ferrato de Potássio, Fenton, foto-Fenton, Metodologia de Superfície de Resposta.

ABSTRACT

The so called amination water (AW), an effluent stream from the industrial production of the trifluraline herbicide, toxic and recalcitrant to conventional treatments such as the microbiological, was submitted to a combined advanced process. For the degradation study of this effluent a recent, promising alternative was chosen – the potassium ferrate (K_2FeO_4) oxidation-coagulation – that demonstrates high oxidant capability (from 2.2 up to 0.72 V) in a large pH range.

In this study, a response surface methodology (RSM) design using pH and K_2FeO_4 concentration as independent variables, and the absorptiometric color reduction as a dependent one, was applied. The resultant regression equation for the quadratic model of the star design was $\eta_{Abs} (\%) = 26.142 - 1.044A - 2.065A^2 - 0.941B - 0.505B^2 + 1.55AB$.

The second order results of the star design from the variance analysis (ANOVA) showed that the quadratic model is better than the lineal, and gave evidence that, a maximum of 29% absorptiometric color reduction occurs, when an initial pH of 7 and lower K_2FeO_4 concentration were used. By the same conditions, the reduction of the chemical oxygen demand (COD) was 49.5%.

As the reduction of potassium ferrate generate ferric iron salts in aqueous solution, there is a great potential for its combined use as Fe(III) source for Fenton reagent, generating hydroxyl radicals ($HO\cdot$) by addition of H_2O_2 to the reaction system.

A new design based on RSM was applied, evaluating the potentiality of the oxidation-coagulation-Fenton *like* process having the pH, Fe(VI) \rightarrow Fe(III) and H_2O_2 as independent variables, and absorptiometric color reduction efficiency as evaluation responses for the dependent variable. The resulting regression equation for the quadratic model was $\eta_{Abs} (\%) = 36.9 - 21.58A + 8.37A^2 + 1.36B + 0.92B^2 + 1.08C + 1.52C^2 + 1.27AB - 1.34AC + 1.33BC$.

The ANOVA results evidenced that the maximum absorptiometric color reduction occurs by pH 3, and by correspondent 10 g L⁻¹ de Fe(VI) and 20 g L⁻¹ hydrogen peroxide. The absorptiometric color and COD reduction were 96% and 57%, respectively.

An efficiency increase of the $HO\cdot$ radical generation was achieved when the previous process was combined to UV irradiation, carrying out the so called oxidation-coagulation-photo-Fenton *like* process. As before, a RSM was applied, where the pH, Fe(VI) \rightarrow Fe(III) concentration, H_2O_2 concentration and temperature were evaluated as independent variables. The efficiency of the absorptiometric color reduction was chosen as dependent variable. The

resulting regression equation for the quadratic model was $\eta_{\text{Abs}} (\%) = 38.3 - 20.2A + 8.12A^2 - 0.27B + 3.73B^2 + 0.3C + 3.6C^2 + 1.67D + 3.1D^2 + 1.72AB + 0.51AC - 1.82AD + 0.74BC - 1.11BD + 0.03CD$.

The ANOVA results evidenced that the maximum absorptiometric color reduction occurs by pH 3 and by 10 g L⁻¹ de Fe(VI) and 20 g L⁻¹ hydrogen peroxide amounts, at 60 °C. The maxima efficiencies achieved for the effluent stream treatment by the oxidation-coagulation-photo-Fenton process were 95% and 85%, for absorptiometric color and COD reduction, respectively.

The high efficiency of the combined process as an oxidative-coagulant-oxidative pre-treatment for posterior conventional process (e.g., microbiological treatment) can be looked out as an interesting and advantageous alternative for the AW treatment, as well as other recalcitrant streams.

Key-words: Trifluraline effluent, Oxidation, Coagulation, Potassium Ferrate, Fenton, photo-Fenton, Response Surface Methodology.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Desde sua introdução, os pesticidas sintéticos constituem problema devido ao seu potencial impacto e alta toxicidade, podendo afetar não só a saúde humana, no que se refere a câncer e defeitos congênitos, mas também da ingestão de alimentos e águas contaminadas; também podem afetar organismos inferiores, causando desequilíbrio e alterações profundas em cursos d'água e, conseqüentemente, nas população próxima a eles¹.

Trifluralina (α,α,α -trifluorometil-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-toluidina) é um herbicida seletivo pré-emergente aplicado amplamente, no Brasil, em plantações de soja e algodão, e, segundo a EPA (US Environmental Protection Agency), é classificada como substância bioacumulativa, tóxica, persistente (PBTs), classificada no grupo C, e como possível carcinogênico humano² e disruptor endócrino³. O impacto ambiental da trifluralina não advém apenas de seu uso agrícola, mas das etapas da produção industrial, onde há geração da corrente efluente chamada *água de aminação* (AA), constituída por carga orgânica tóxica, pouco-biodegradável, altamente salina e recalcitrante a sistemas convencionais de tratamento, gerando problemas de gerenciamento e de disposição final⁴.

A utilização de processos físico-químicos como a coagulação-floculação, precipitação, adsorção, entre outros, embora eficientes na redução da concentração dos contaminantes, não envolvem a degradação destes ou a geração de espécies menos nocivas, apenas havendo transferência de fase, criando um novo problema de disposição final, sendo, muitas vezes, indispensável o uso de aterros controlados.

Em tratamento de efluentes, em geral, a coagulação é um pré-tratamento de remoção de sólidos suspensos, espumas e compostos de alto peso molecular, que precede o tratamento químico ou biológico. É, também, usada na remoção da turbidez, na clarificação de águas e no abatimento da carga orgânica, tanto para efluentes como para água potável⁵.

Como coagulantes são usados sais metálicos, freqüentemente sais de ferro (Fe^{2+} , Fe^{3+}) e alumínio (Al^{3+}), que deveriam, idealmente, serem capazes de desinfetar, eliminando os microorganismos; parcialmente, degradar ou oxidar impurezas inorgânicas e orgânicas, remover colóides/materiais particulados e metais pesados.

Um potencial reagente químico, que apresenta estas características e é atraente alternativa para o tratamento de efluentes biorecalcitrantes, é o ferrato de potássio ($\text{K}_2\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4$), que, devido ao seu duplo caráter, oxidante-coagulante, pode ser importante na definição da estratégia de tratamento de águas e efluentes, pois além da característica desejável de manter

um alto poder oxidante em toda faixa de pH, tem potencial de oxidação – Fe(VI)→Fe(III) – de 2,20 V em meio ácido e, inclusive, é oxidante superior ao ozônio (2,08 V) e ao hipoclorito (1,48)⁶.

Como o produto da redução do Fe(VI) é não tóxico, Fe(III), o ferrato de potássio é considerado um oxidante ambientalmente correto, que pode ser usado como oxidante, coagulante e desinfetante para o tratamento de águas e efluentes⁷. A hidrólise do Fe(III) forma espécies insolúveis, dependentes do pH, como Fe(OH)₃, FeO(OH) e Fe₂O₃, que são os principais responsáveis pela coagulação^{8,9}.

Pesquisas em novas e mais eficientes tecnologias de tratamento de efluentes têm-se tornado indispensáveis para a conformação de potenciais contaminantes em compostos que podem ser parcial ou totalmente mineralizados, tornando-se suscetíveis ao tratamento microbiológico. Dentre estas se destaca a tecnologia de oxidação química, caracterizada pelo uso de agentes oxidantes tais como, ozônio e peróxido de hidrogênio; mas, mesmo estes exibem menor taxa de degradação se comparados a processos baseados na geração de radicais livres.

Uma das tecnologias de oxidação química mais usadas são os chamados Processos Avançados de Oxidação (PAOs), definidos como processos que geram radicais hidroxil (HO·), de alto poder oxidante (2,8 V), em quantidades suficientes para oxidar uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos presentes no efluente. O radical HO· é extremamente reativo, possui curto tempo de vida e reage não seletivamente com as espécies presentes no efluente^{10,11}.

Dentre os PAOs destaca-se o reagente Fenton, combinação do íon ferroso com peróxido de hidrogênio que culmina na geração de radicais hidroxil. Essa combinação tem sido amplamente aplicada no tratamento de uma gama de contaminantes orgânicos¹².

Estudos do tratamento de efluentes da produção do herbicida Trifluralina com PAOs vêm sendo realizados no Laboratório de Pesquisa em Tratamento de Efluentes e Resíduos (LATER), do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria, UFSM^{13,14,15,16,17,18}. Até o presente momento, para melhor acompanhar o comportamento dos sistemas utilizados, optou-se por investigar amostras diluídas (<10 a 50% (v/v)).

Apesar de estas condições revelarem bem o perfil e a eficiência dos processos de degradação oxidativa empregados, há o risco intrínseco de erro na previsão do comportamento em face da baixa concentração do efluente, uma vez que é conhecida a importância da concentração do substrato no rendimento dos processos.

O objetivo geral do presente trabalho foi, então, propor uma nova alternativa para o tratamento do efluente recalcitrante AA bruto, utilizando a promissora capacidade oxidante-coagulante do ferrato de potássio e a atraente combinação com PAOs, e, a partir disso, então:

- Avaliar a eficiência do ferrato de potássio como oxidante-coagulante no tratamento do efluente AA;
- Verificar o aumento da degradação do efluente AA, devido à decomposição do ferrato de potássio - que conduz a espécies de Fe(III) em solução - atuando na geração de radicais hidroxil, de maior potencial de oxidação, através de processos tipo Fenton;
- Analisar o efeito das variáveis independentes em cada processo, visando maior eficácia e eficiência dos processos;
- Desenvolver método alternativo para determinação da demanda química de oxigênio (DQO) devido à alta complexidade desta determinação para amostras que contém elevados teores de cloreto, como é o caso do efluente AA;
- Desenvolver processo de barateamento da produção de ferrato de potássio, sintetizado no laboratório para uso nos processos;
- Utilizar metodologia experimental de planejamento e interpretação de resultados por meio de metodologia de superfícies de resposta;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Efluente da produção do herbicida trifluralina

A trifluralina (α,α,α -trifluorometil-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-toluidina) é um dos herbicidas mais comuns usado no controle de ervas daninhas de diversas culturas agrícolas. Pertence a classe das dinitroanilinas, sendo usada de forma pré-emergente com incorporação ao solo.

O impacto ambiental da trifluralina, em águas naturais, não advém apenas do seu uso agrícola^{19,20}, mas também, das etapas de sua produção industrial. O herbicida trifluralina é manufacturado a partir do *p*-cloro-trifluoro-benzeno (PBCTF), em um total de cinco etapas de conversões químicas. O rendimento médio destas etapas é de cerca de 90%, com valores de 83 e 96% para a nitração e aminação, respectivamente²¹. Nestas etapas, são formados os efluentes água de aminação (AA) e água de neutralização (AN), Figura 1.

Em ambos os efluentes, a fração orgânica e os teores salinos são os maiores problemas, especialmente devido as suas condições de baixa biodegradabilidade. Os resíduos gerados são acompanhados principalmente por compostos aromáticos e por compostos secundários, isto é, impurezas devido a materiais de partida e isômeros de posição indesejáveis²².

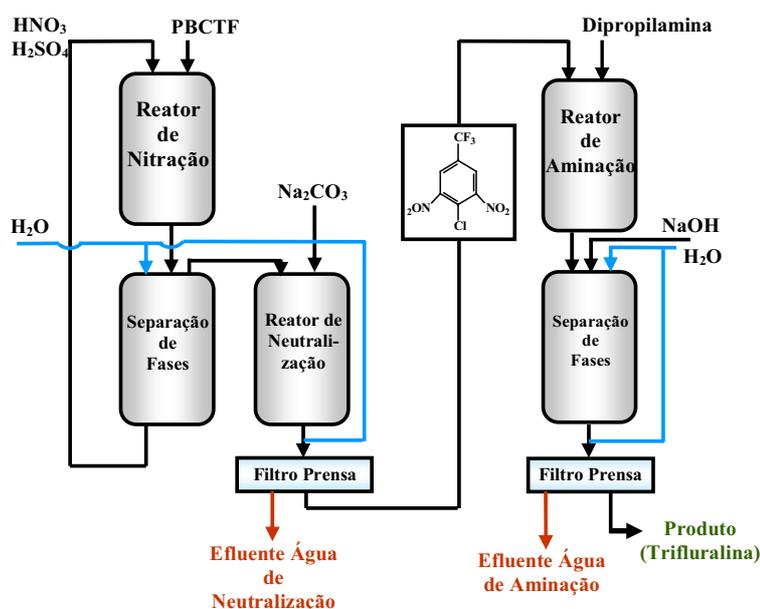


Figura 1. Fluxograma parcial da produção do herbicida trifluralina e a geração de correntes efluentes^{4,22}. PCBTF = *p*-cloro-trifluoro-benzeno.

2.2 Coagulação/Floculação

Em geral, efluentes consistem em suspensões de partículas coloidais com carga negativa. Quando as partículas estão igualmente carregadas, as forças repulsivas resultantes tendem a estabilizar a suspensão e prevenir a aglomeração.

O processo de coagulação é complexo e consiste essencialmente na introdução de um produto capaz de desestabilizar o meio líquido, aglomerando e aumentando o tamanho das partículas de forma a gerar precipitado. A floculação é um processo físico que promove a aglomeração de colóides, sem carga eletrostática, como resultado de choques mecânicos sucessivos, causados por processo de agitação mecânica. Um floculante é, portanto, um estimulante da coagulação²³.

Os colóides possuem propriedades elétricas capazes de criar forças repulsivas e, assim, impedir a aglomeração e a posterior sedimentação. Os íons estabilizados são fortemente adsorvidos na camada interior, fixa, que fornece partículas carregadas que são variáveis com a valência e o número de íons adsorvidos. Íons de carga oposta formam a camada exterior, difusa, mantida próxima à superfície por forças eletrostáticas (Figura 2).

A camada com elevada concentração de íons positivos, próxima à superfície do colóide (Figura 2), é denominada Camada de Stern, a partir da qual se forma a Camada Difusa, na qual a concentração de íons é menor. O potencial elétrico criado pela presença do colóide na água diminui com a distância, a partir da superfície do mesmo, sendo denominado Potencial de Nernst.

Segundo Stern, há uma distância mínima entre a superfície do colóide e os íons de carga contrária, na qual o potencial elétrico decresce linearmente; em seguida, a diminuição resulta exponencial, passando pela fronteira das camadas Compacta e Difusa, região em que o potencial elétrico é conhecido como Potencial Zeta (ζ). O conceito desse potencial está associado à aplicação da diferença de potencial em uma amostra de água contendo colóides negativos de tal forma que certa porção do meio, em torno da partícula, caminha junto com esta até o eletrodo positivo, caracterizando o Plano de Cisalhamento²⁴.

O colóide é dividido em forças eletrostáticas, logo a neutralização destas cargas é necessária para induzir a floculação e posterior precipitação.

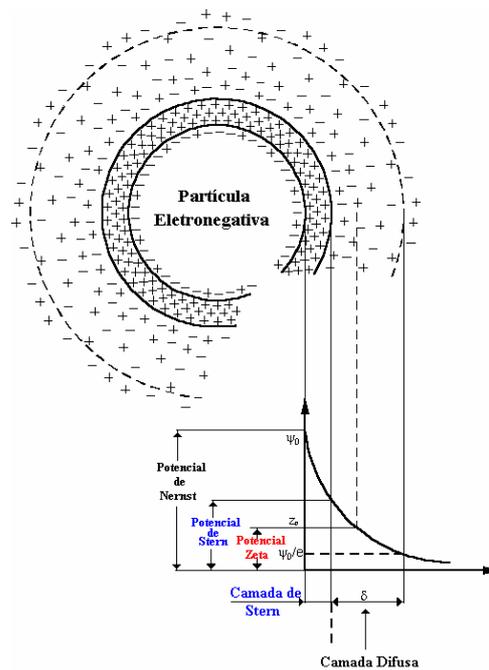


Figura 2. Configuração da dupla camada elétrica.

O Potencial Psi (ψ) é o potencial entre a interface do colóide e o corpo da solução, enquanto que, Potencial Zeta (ζ) é o potencial entre o plano de cisalhamento e o corpo da solução, sendo relacionado com a carga e a espessura da dupla camada elétrica.

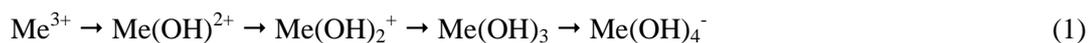
A ótima coagulação ocorre quando o ζ é zero, definido como ponto isoelétrico. Este potencial pode ser diminuído adicionando íons de carga oposta, ocorrendo à contração da parte difusa da dupla camada pelo aumento da concentração de íons na solução.

O fenômeno da coagulação tem sido bastante discutido, mas seu mecanismo não foi explicado, até hoje, de maneira definitiva. Há, atualmente, quatro mecanismos de coagulação aceitos: (1) compressão da camada difusa, (2) adsorção e neutralização de cargas, (3) varredura e (4) adsorção e formação de pontes²⁴.

Em geral são usados sais metálicos como coagulantes, mais comumente, sais de ferro (II e III) e alumínio (III). FeCl_3 , comparado com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, coagula efetivamente em largo intervalo de pH, formando flocos densos, que coagulam mais rapidamente. Além disso, é menos suscetível à problemas de dosagem excessiva, mostrando-se mais vantajoso na remoção de carbono total, cor e turbidez, promovendo maior redução de toxicidade²⁵.

2.2.1 Espécies de Fe(III) em função do pH

Em meio aquoso, os cátions estão solvatados por moléculas de água, o que pode acarretar perda de um ou mais prótons, dependendo do pH da solução. As moléculas de água são progressivamente substituídas por íons hidroxila e, de acordo com a seqüência abaixo, perdem carga positiva (demonstrada também na Figura 3).



Na seqüência 1 apenas as espécies monoméricas são consideradas, embora possam haver também espécies poliméricas desses metais em solução, tais como o dímero $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ - significativo em pH menor que 3. Mas, para processos de coagulação, apenas as espécies monoméricas mostradas são consideradas.

Em tratamento de efluentes, normalmente, utiliza-se a coagulação como pré-tratamento, antes do tratamento químico ou biológico, com a intenção de remover sólidos suspensos e espumas – em efluentes que contenham surfactantes e moléculas de alta massa molecular²⁶. Também são largamente usados para remoção da turbidez e matéria orgânica (DQO, DBO), tanto no tratamento de efluentes como de água potável²⁷.

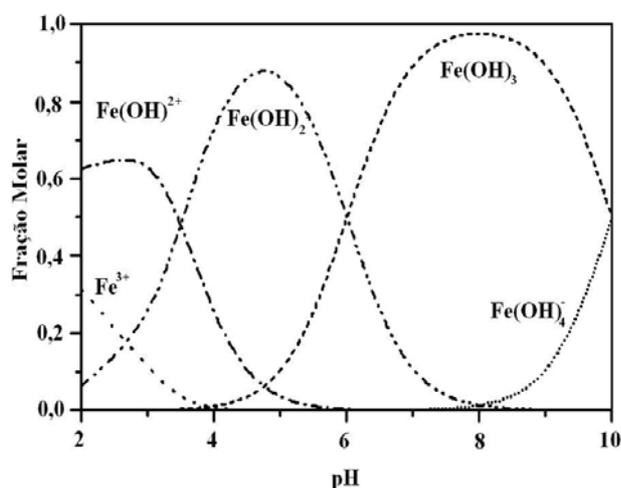


Figura 3. Distribuição das espécies de Fe³⁺ em diferentes pH²⁴.

2.3 Ferrato(VI)

O ferro, em seus compostos mais comuns, apresenta os números de oxidação +2 e +3, podendo-se obter, ainda, compostos com números de oxidação mais elevados, tais como: +4, +5, +6, e, até, +8.

Em 1702, G. E. Stahl (apud Rosell²⁸) descobriu que, quando Salpeter (mistura de nitratos de potássio, sódio e cálcio) sofre ignição com ferro e é adicionada água a esta massa, o álcali cáustico resultante da decomposição mantém parte de ferro em solução e produz coloração púrpura. Mais tarde, em 1802, Ekenberg e Bequerel (apud Delaude e Lazlo⁸) descobriram que, fundindo minérios de ferro com potassa cáustica, observavam formação de cor similar a encontrada por Stahl, que, agora sabemos, caracteriza espécies de FeO_4^{2-} .

Fremy (apud Delaude e Lazlo⁸), em 1840, investigou esses compostos de óxidos metálicos, concluindo mais tarde, que não se tratava de óxido de ferro, Fe_2O_3 , mas composto que continha mais oxigênio do que o esperado, sugerindo a fórmula FeO_3 , embora este óxido nunca tenha sido isolado. A presença de ferro hexavalente foi demonstrada por vários métodos nos anos seguintes.

Desconhecendo os métodos que Stahl e Ekenberg (apud Rosell²⁸) usaram, Fremy também obteve esse composto eletrolisando potassa cáustica com ânodo de ferro e introduzindo cloro na solução contendo hidróxido de ferro; mas, falhou na tentativa de produzir ferrato de sódio pelo método seco. De fato, segundo a literatura, ferrato de sódio somente pode ser produzido segundo o método via úmida.

Bloxam (apud Rosell²⁸) preparou solução de ferrato de sódio pela adição de bromo à solução de soda cáustica contendo hidróxido de ferro em suspensão e, ademais, concluiu que ferrato de cálcio pode ser produzido pelo leve aquecimento da solução de pó de branqueamento (hipoclorito) com pequena porção de cloreto férrico.

Hrostowski e Scott²⁹ descreveram, em 1950, a preparação de ferrato de potássio pelo método úmido, implicando, antes, a formação de ferrato de sódio a partir de cloreto férrico e hipoclorito de sódio; embora a pureza alcançada fosse alta (96,9%), o rendimento não foi maior que 10-15%.

Thompson et al.³⁰ modificaram o procedimento experimental sem sacrificar a pureza (92-96%), melhorando o rendimento para 44-76%. Williams e Rilley³¹ contribuíram, significativamente, substituindo o hidróxido de sódio por hidróxido de potássio, alcançando maior rendimento na síntese ($> 75\%$), mas com perda de pureza (80-90%).

O interesse no Fe(VI) aumentou substancialmente durante a última década e há duas principais razões para isso: (1) desenvolvimento de baterias de alta capacidade, chamadas de “super iron battery” e (2) produção de forte oxidante e efetivo coagulante em um único produto apenas.

2.3.1 Síntese de Ferrato de Potássio

De modo geral, há três métodos de preparação do sal de ferrato de potássio: por via seca, úmida e eletrolítica.

2.3.1.1 Preparação de Fe(VI) por via seca

A preparação por via seca é um velho método, considerado perigoso e difícil, pois, pode causar detonação à temperaturas elevadas. Ferrato de sódio é preparado a partir da calcinação de mistura de óxido de ferro com peróxido de sódio a 350-370 °C sob fluxo contínuo de oxigênio seco, livre de CO₂. O produto resultante contém ânions FeO₅⁴⁻, que, quando dissolvido em água, resultam em solução vermelho-violeta, conforme Reação 1.



Também foi preparado ferrato de sódio a partir de resíduos galvânicos, de acordo com a Reação 2, onde o óxido de ferro é aquecido a 800 °C, sendo depois arrefecido e misturado com peróxido de sódio, e aquecido gradualmente por poucos minutos⁶.



2.3.1.2 Preparação de Fe(VI) por via eletrolítica

Eletrodos de ferro são usados como ânodos para formar K₂FeO₄ em soluções de KOH (eletrólito), conforme as reações abaixo⁶.

Reação no ânodo:



Reação no cátodo:



Reações combinadas:



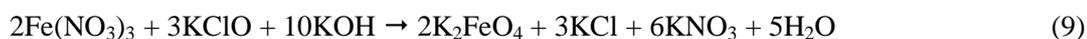
A composição do ânodo, a densidade da corrente e o tipo e concentração do eletrólito afetam, significativamente, a eficiência da produção de ferrato de potássio^{32,33}. As principais vantagens desse método são simplicidade operacional, segurança e não necessidade de uso de hipoclorito.

2.3.1.3 Preparação do Fe(VI) por via úmida

O método de oxidação por via úmida envolve a oxidação de solução contendo íon férrico para formar ferrato(VI) em meio altamente alcalino⁶. Este método foi estudado desde

os anos 1950s, tendo sido testados diferentes sais de Fe(III), cloreto férrico e nitrato férrico, com diferentes oxidantes (cloro e hipoclorito), observando-se que, maiores rendimentos - sem conseqüente perda de pureza - foram alcançados usando-se nitrato férrico como fonte de ferro, e, hipoclorito, como oxidante^{29,30}. A seqüência pode ser vista nas Reações 7-9.

De Laude e Lazlo⁸ aprimoraram o método de Thompson et al.³⁰, mudando os solventes orgânicos da etapa de purificação, benzeno, álcool etílico e éter etílico, por n-pentano, metanol e éter dietílico. N-pentano, para retirar a água residual remanescente no filtro; metanol, para dissolver impurezas de hidróxido, cloretos e nitratos presentes; e, por fim, éter dietílico, para acelerar a secagem do ferrato.



2.3.2 Estabilidade do íon Fe(VI)

Ferrato de potássio é insolúvel em solventes orgânicos mais comumente utilizados. Álcoois contendo mais que 20% de água decompõe os compostos de Fe(VI), com formação de aldeídos e cetonas. Soluções diluídas de ferrato foram reportadas como sendo mais estáveis que soluções mais concentradas. O íon ferrato decompõe-se rápida e exotermicamente em Fe(III) e oxigênio em meio aquoso⁶, conforme Reação 10.



De acordo com a Reação 10, soluções de ferrato são instáveis e dependentes da concentração inicial de ferrato, da coexistência de íons, do pH e da temperatura da solução³⁴.

A estabilidade do íon ferrato cresce com o aumento da alcalinidade e/ou do pH, de forma que a taxa de decomposição tem mínimo entre pH 9,2 e 9,4, com máxima estabilidade em pH próximo de 10 - concordando com observações da variação do potencial redox em função do pH³⁵, observado no diagrama de Pourbaix. Contudo, ainda apresenta potencial redox elevado, conforme Figura 4.

A razão para a instabilidade em pH > 10 não é muito clara, mas acredita-se que esteja associada a diferentes caminhos de redução, levando à formação de espécies, tais como, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ e $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$, em vez de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ³⁶.

Em condições ácidas, o ferrato de potássio tem alto potencial de oxidação, induzindo rápidas reações redox; conseqüentemente, em pH < 6, o ferrato é altamente instável, decompondo-se rapidamente. A temperatura é, também, um dos fatores que influenciam a estabilidade do íon FeO_4^{2-} ; a estabilidade aumenta com a redução da temperatura.

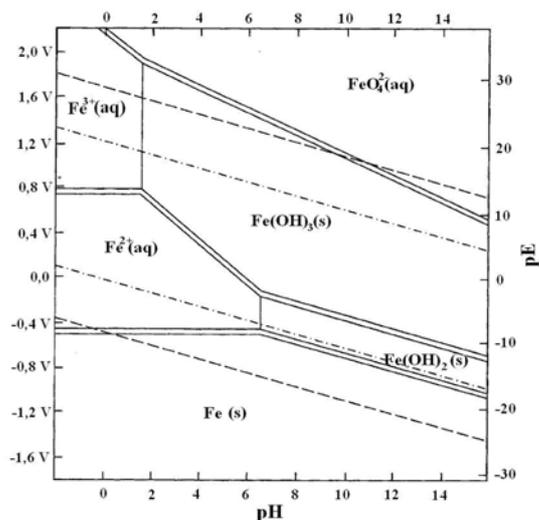
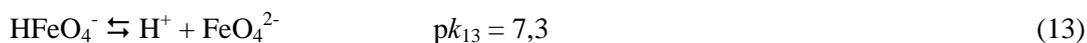
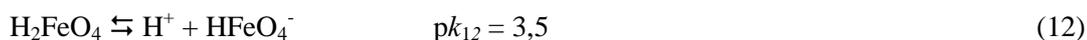
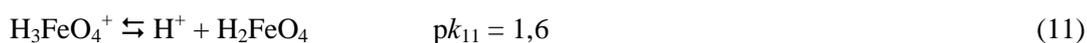


Figura 4. Diagrama de Pourbaix (potencial redox *versus* pH) para concentrações de ferro 1 mol L⁻¹. (Wulfsberg apud Graham et al.³⁶).

2.3.2.1 Espécies de Fe(VI) em função do pH

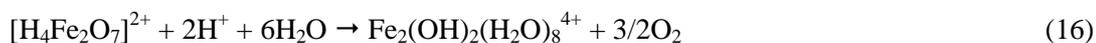
Estudos das propriedades cinéticas e espectrais de Fe(VI) em função do pH, em soluções de fosfato, levaram à identificação de diferentes formas protonadas instáveis, H₃FeO₄⁺, H₂FeO₄ e HFeO₄⁻ e FeO₄²⁻. Conforme a Figura 5, a espécie FeO₄²⁻ é a dominante em condições alcalinas; HFeO₄⁻, predomina em meio levemente ácido³⁵, explicando a instabilidade do ânion FeO₄²⁻. As quatro formas dependentes do pH estão descritas abaixo, com os respectivos *pks*³⁷:



Estudos demonstraram que a reação de Fe(VI), em função do pH, são reações de primeira ordem (Reações 12 e 13). Uma reação de segunda ordem é causada pelo equilíbrio do diferrato formado, conforme Reação 14.



Estudos propuseram um modelo em que as espécies H₃FeO₄⁺, H₂FeO₄ e HFeO₄ se decompõe a Fe(III) e O₂ (Reações 15 –20). O modelo considera a formação de diferrato(VI) como intermediário em estado estacionário⁷.



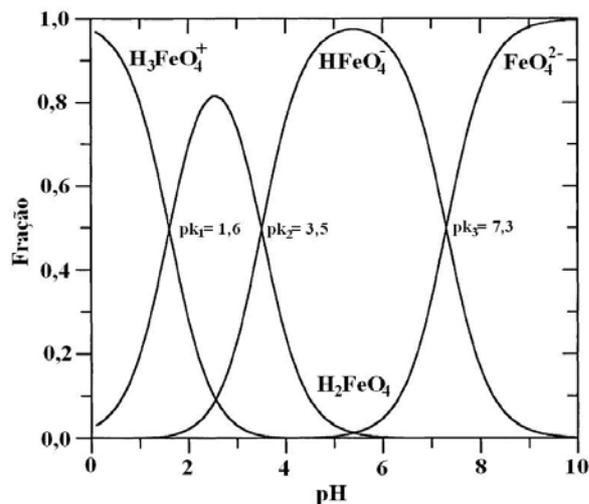


Figura 5. Distribuição das espécies de Fe(VI) em diferentes pH⁷.

2.3.3 Potencial Oxidante-coagulante do Fe(VI)

Em sistemas aquosos, com grande variedade de constituintes orgânicos e inorgânicos, o comportamento do Fe(VI) é complexo. O potencial redox do ferrato(VI) está diretamente ligado ao pH do meio; em condições ácidas, é potencialmente mais oxidante do que o ozônio molecular e pode realmente ser aplicado ao tratamento de águas e efluentes^{6,7} (ver Tabela 1).

O ferrato(VI) tem-se mostrado um oxidante seletivo, oxidando álcoois secundários a aldeídos e cetonas, respectivamente, e, aminas primárias a aldeídos, em meio aquoso e não aquoso. Além disso, é efetivo na remoção de metais pesados, tais como As^{3+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , e Hg^{2+} , pois, a vantagem no uso de Fe(VI) está no fato de oxidar os compostos inorgânicos gerando Fe(III) coloidal, que atua como coagulante/floculante, subseqüentemente, removendo-os da solução^{6,38,39}.

Em altas concentrações de ferrato e na ausência de redutores, o Fe(VI) pode se decompor em solução aquosa gerando “singletes” de oxigênio, elétrons hidratados, $\text{H}\cdot$, $\text{O}_2\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, H_2O_2 , $\text{HO}\cdot$; este último, de grande potencial de oxidação.

A Cloração é a técnica desinfetante mais comum de tratamento de água potável, mas, desde a descoberta da possível formação de trihalometanos (THMs) e do seu efeito nocivo à saúde, grandes esforços têm sido feitos na procura de um substituto que não gere agentes carcinogênicos.

Desinfetantes alternativos (bromo, iodo e ozônio) foram avaliados em substituição ao cloro, mas, mesmo estes podem formar subprodutos também considerados tóxicos. O íon ferrato é muito efetivo na inativação de microorganismos patogênicos e, por esta razão, tem sido investigado como alternativa ao cloro, pois, como descrito acima, o principal subproduto do seu uso é Fe(III) não tóxico.

Tabela 1. Potencial redox para alguns oxidantes/coagulantes usados no tratamento de águas e efluentes⁶.

Desinfetante/Oxidante	Reação	E^0 (V)
Cloro	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,358
Hipoclorito	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{HO}^-$	0,841
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,482
Dióxido de cloro	$\text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{e} \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-$	0,954
Perclorato	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,389
Ozônio	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,076
Peróxido de Hidrogênio	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
Oxigênio Dissolvido	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
Permanganato	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,679
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
Ferrato(VI)	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2,200
	$\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 5\text{HO}^-$	0,720

2.4 Processos Avançados de Oxidação (PAOs)

Os PAOs, também chamados de Tecnologias Avançadas de Oxidação (TAOs), baseiam-se em processos físico-químicos capazes de produzir profundas mudanças na estrutura química dos contaminantes, por meio de reações químicas envolvendo a formação *in situ* do radical hidroxil ($\text{HO}\cdot$), de alto poder de oxidação (2,8 V), conforme Tabela 2. Esses processos podem ser classificados, ainda, em processos fotoquímicos e não fotoquímicos⁴⁰.

Tabela 2. Potencial de oxidação de alguns oxidantes em meio aquoso⁴¹.

Oxidante	E^0 (V)
F ₂	3,00
HO·	2,80
O (¹ D)	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
HO ₂ ·	1,70
MnO ₄ ⁻	1,67
ClO ₂	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

Fonte: CRC Handbook 1985.

2.4.1 Reagente Fenton

Os metais possuem a propriedade de transferir elétrons, catalisando e ativando peróxido de hidrogênio. O mais comum destes metais é o ferro, que, usado de maneira apropriada, resulta em geração de HO·, altamente reativo. O reagente Fenton foi observado pela primeira vez, em 1894, por H. J. H. Fenton, mas somente nos anos 60 foi utilizado para a degradação de compostos orgânicos⁴².

O reagente Fenton consiste na combinação entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio, que culmina na geração de HO·, numa complexa seqüência de reações em solução aquosa:



$$k_{21} \approx 70 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Rigg et al.}^{43}\text{)}$$

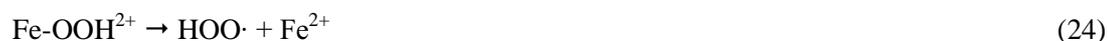


$$k_{22} = 3,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Walling}^{44}\text{)}$$

O íon férrico pode catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio, formando o complexo [Fe-O₂H]²⁺ (Reação 23), que, posteriormente, decompõe-se em radical hidroperóxil e Fe²⁺ (Reação 24), reiniciando a cadeia de reações de geração de radicais hidroxil.



$$k_{23} = 0,001 - 0,01 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Quando o processo Fenton é iniciado, com adição de íons férricos, o processo é comumente chamado de oxidações Fenton *like*, ou tipo Fenton. De acordo com as Reações 23 e 24, o íon férrico pode catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio envolvendo a geração de radicais hidroperoxil ($\text{HO}_2\cdot$). Este é também atuante, mas com menor poder de oxidação (1,7 V). A produção de Fe(II) reinicia a cadeia de reações para a formação do $\text{HO}\cdot$, conforme Reações 21 e 22.

2.4.2 Foto-Fenton

A produção de radicais hidroxil no sistema Fenton pode ser aumentada quando combinada com radiação ultravioleta (UV), pois, além da geração de radicais pelas Reações 21 e 22, há também a geração de $\text{HO}\cdot$ pela fotólise do complexo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})^{2+}$, em pH ácido, conforme as reações abaixo⁴⁰.



Estas reações são dependentes do comprimento de onda (λ) da radiação. O rendimento quântico da produção de radicais hidroxil e a regeneração do Fe(II) diminuem com o aumento do λ . O rendimento quântico da produção de $\text{HO}\cdot$ é de 0,14, em 313 nm, e, de 0,017, em 360 nm⁴⁵.

2.4.3 Radiação UV em PAOs

A região fotoquimicamente ativa do espectro eletromagnético foi dividida em cinco sub-bandas: UV-Vácuo (VUV), UV-C, UV-B, UV-A e VIS (200 a 800 nm). A importância da radiação VUV (100 - 200 nm) para os PAOs está relacionada ao fato de ser eficientemente absorvida pela água em fase gasosa ou líquida, causando a homólise das moléculas com formação de átomos livres de hidrogênio e radical hidroxil.

As radiações UV-A (315 - 380 nm) e UV-B (280 - 315 nm) são as mais aproveitadas para os processos fotocatalíticos. A radiação UV-C (200 - 280 nm), freqüentemente chamada de intervalo germicida, é usada nos processos de desinfecção para a inativação de bactérias, vírus e outros microorganismos⁴⁶.

Em PAOs, um dos mais importantes processos fotocatalíticos baseia-se em sistemas homogêneos foto-Fenton e tipo foto-Fenton (foto-Fenton *like*). Nesses sistemas, a produção

de radicais hidroxil é limitada pela radiação UV e pela presença de H₂O₂, uma vez que o ferro sofre contínua oxidação-redução do par Fe(II)→Fe(III).

2.5 Planejamento e otimização de experimentos

Normalmente, os estudos que objetivam a otimização de variáveis experimentais são feitos de maneira univariada, isto é, utilizando-se o clássico sistema de uma variável por vez, o que, de maneira geral, impede o estabelecimento de ótimos verdadeiros, em razão da frequência com que as variáveis se apresentam altamente correlacionadas. Por negligenciar a interação entre as variáveis, o resultado obtido não necessariamente corresponde às condições que levam ao ótimo verdadeiro.

Dentre os métodos multivariados temos o chamado planejamento fatorial, onde se escolhem as variáveis (fatores) a serem estudadas e efetuam-se experimentos em diferentes valores destes fatores. De modo geral, o planejamento fatorial pode ser representado por b^α , onde " α " é o número de fatores e " b " é o número de níveis escolhidos.

A metodologia de superfície de resposta (ou RSM, *Response Surface Methodology*) é uma técnica baseada em planejamentos fatoriais, onde duas etapas distintas, modelagem e deslocamento, são repetidos quantas vezes forem necessárias até atingir-se uma superfície ótima a ser investigada.

O primeiro passo em RSM é definir os limites experimentais a serem explorados, abrangendo um largo intervalo de modo que possa ser obtida uma resposta clara para o modelo. O número de experimentos é dado por $2^K + 2K + n$, onde n é o número de experimentos do ponto central e K é o número de variáveis.

A modelagem normalmente é feita ajustando-se os modelos mais simples, como o linear e o quadrático. Dentre as metodologias de superfície de resposta, uma das mais aplicadas é a do chamado planejamento composto central (ou CCD, *Central Composite Design*), que é combinado por uma parte chamada fatorial contendo $2k$, que compreende todas as interações entre os níveis +1 e -1, representada pelos pontos vermelhos; uma parte axial, formada por $2k$, com todas as coordenadas do valor médio, exceto uma que é igual a certo valor de α (ou $-\alpha$), quadrado preto e pontos cinza; e, por fim, por ensaios realizados no ponto central (valor médio)⁴⁷, ponto azul e cinza escuro na Figura 6 A e B, respectivamente.

O modelo de primeira ordem, normalmente, é apropriado quando se está interessado na aproximação da superfície de resposta a uma pequena região do espaço experimental. Para o caso de duas variáveis independentes, o modelo de primeira ordem em termos codificados é demonstrado na equação 1.

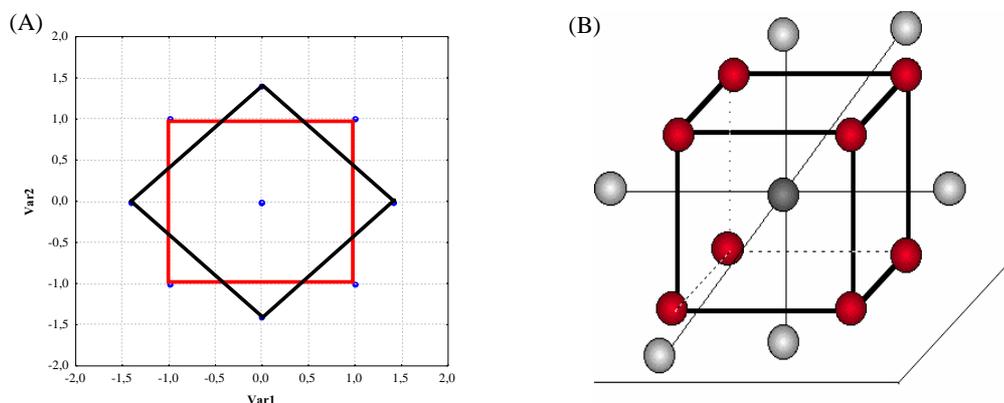


Figura 6. Planejamento em estrela para duas variáveis (A) e três variáveis (B), baseado na metodologia de superfície de resposta.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 \quad (1)$$

Esse modelo considera o chamado modelo dos efeitos principais, porque inclui somente os efeitos principais das duas variáveis x_1 e x_2 . Há ainda uma interação entre essas variáveis que pode ser adicionada (equação 2), o modelo passa então a ter curvatura na superfície de resposta.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (2)$$

Muitas vezes essa curvatura na superfície de resposta é forte o suficiente e o modelo se torna inadequado. Para esses casos, o modelo de segunda ordem é comumente requerido. Para o caso de duas variáveis o modelo de segunda ordem é representado na equação 3, este modelo é usado como aproximação da verdadeira superfície de resposta em uma pequena região experimental.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (3)$$

O modelo de segunda ordem é largamente utilizado devido ao fato de ser mais flexível, abrangendo grande variedade de formas e funções aproximando-se muito bem da verdadeira superfície de resposta. Outra vantagem do método de segunda ordem é que os parâmetros (β 's) são facilmente estimados⁴⁸.

2.6 Interferentes na determinação da demanda química de oxigênio (DQO)

Uma das grandes dificuldades da análise da DQO está na interferência causada pela presença de haletos, em especial o íon cloreto. Como o método de análise está baseado na

utilização de forte oxidante em meio ácido, ocorre o consumo de oxidante pelo cloreto⁴⁹. Assim, a presença de íons Cl⁻, em quantidades elevadas, causa desvio positivo na determinação da DQO, conforme reação abaixo:



O procedimento padrão para a determinação da DQO utiliza uma forte mistura oxidante de dicromato de potássio com ácido sulfúrico concentrado e sulfato de prata como catalisador, sob refluxo aberto ou fechado, com tempos de aquecimento que podem oxidar 85-95% da matéria orgânica presente e, também, conseqüentemente, o íon cloreto.

Em amostras que contém íons cloreto, a adição de sulfato de prata produz precipitado, que é oxidado parcialmente. Por conseguinte, a interferência do íon cloreto é minimizada ainda pela adição de sulfato de mercúrio, havendo a formação de cloreto de mercúrio (HgCl₂), conforme Reação 28.

Desta maneira, é possível a determinação da DQO em amostras com concentrações de até 2000 mg Cl⁻ L⁻¹, com resultados reprodutíveis em concentrações de cloreto inferiores a 5 mg Cl⁻ L⁻¹. O procedimento analítico é realmente crítico, quando se trata de amostras que apresentam concentração de matéria orgânica moderada à baixa e concentração de cloreto similares à da água do mar⁴⁹.



Burns e Marshall⁵⁰ propuseram um método para a correção da interferência do íon cloreto, fazendo-se teste em branco com a mesma quantidade de cloreto presente na amostra. Sulfato de mercúrio foi utilizado como complexante e a relação de 10:1 de Hg²⁺:Cl⁻ foi escolhida. O valor da DQO atribuída à presença de cloreto foi descontado da amostra e, o valor resultante, multiplicado por fator de 1,20.

Baumann⁵¹ desenvolveu um método para correção da interferência do íon cloreto através da captação e determinação do cloro formado durante o processo de digestão, utilizando o método padrão com refluxo aberto. O cloro formado é arrastado por fluxo de nitrogênio e borbulhado em solução ácida de iodeto de potássio, formando iodo. A interferência causada pela oxidação do Cl⁻ a Cl₂ é subtraída da DQO da amostra.

Outra interferência considerável na DQO é a presença de H₂O₂, normalmente utilizado em PAOs. O peróxido de hidrogênio reage com o dicromato, levando também a erros positivos na análise da DQO⁵², conforme a Reação 29.



Por estas razões, há necessidade de desenvolvimento de metodologias alternativas visando maior eficácia na determinação da DQO, para amostras com alto teor salino, com

maior robustez e praticidade. Nesse intuito, no LATER tem-se trabalhado para o desenvolvimento de uma metodologia que venha a atender a todas as necessidades em termos de determinação da DQO.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os aparelhos e acessórios utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho são parte integrante dos recursos instrumentais do LATER - UFSM. Os reagentes utilizados são de grau analítico e, as soluções, preparadas com água destilada-desionizada ($< 5 \mu\text{S cm}^{-1}$), com exceção do reagente ferrato de potássio.

3.1.1. Aparelhos e acessórios

- Reator de Oxidação-coagulação e Fenton: cilíndrico ($\text{Ø} = 9 \text{ cm}$; $h = 12 \text{ cm}$), vidro borossilicatado, com capacidade para 600 mL;
- Reator de Oxidação-coagulação e foto-Fenton: cilíndrico ($\text{Ø} = 8 \text{ cm}$; $h = 20 \text{ cm}$), vidro comum, revestido com papel aluminizado, capacidade de 600 mL, confeccionado no laboratório de hialotecnica do Departamento de Química da UFSM;
- Lâmpada de vapor de mercúrio, de média pressão, 125 W (Philips), desprovida de bulbo, envolvida por poço de quartzo ($\text{Ø} = 2,4 \text{ cm}$; $h = 20 \text{ cm}$);
- Agitador magnético Hanna Instruments HI 190M (www.hannainst.com);
- Aquecedor/Agitador magnético Velp modelo Are2 (www.velp.it);
- PHmetro Digital Quimis (www.quimis.com.br);
- Espectrofotômetro UV-VIS, Perkin Elmer modelo 124, com registrador Perkin Elmer modelo 56 (www.perkinelmer.com.br);
- Espectrofotômetro feixe simples Femto, Modelo 432 (www.femto.com.br);
- Espectrômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer Modelo 3030 (www.perkinelmer.com.br);
- Bomba peristáltica Ismatec modelo IPC, 8 canais (www.ismatec.com);
- Bloco digestor Licit (www.licit.com.br);

3.2 Métodos

3.2.1 Amostra do efluente

A amostra do efluente AA (300 L) foi coletada no ponto de descarga do reator de aminação, antes da derivação para o sistema de tratamento de efluentes da empresa

conveniada, em março de 2003, quando iniciou-se os trabalhos de tratamento da amostra atual do efluente AA com processos de coagulação combinados a PAOs e, para fins de comparação com tratamentos anteriores, continuou-se a trabalhar com amostras do mesmo lote^{16,17}.

Devido à comprovada, alta estabilidade da amostra, esta foi acondicionada em tambores plásticos e armazenada à temperatura ambiente, em local escuro e seco. As características do efluente podem ser observadas na Tabela 3.

Tabela 3. Características da corrente efluente AA.

Parâmetro	Valor
pH	14
Cor	Abs ~ 10
COT (mg C L ⁻¹)	500
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	2056
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	121000
F ⁻ (mg L ⁻¹)	96
Nitrato (mg L ⁻¹)	0,75
Nitrito (mg L ⁻¹)	16
Carbonato (mg L ⁻¹)	2800
Trifluralina (µg L ⁻¹)*	5958
p-Clorotolueno (µg L ⁻¹)*	5,9
3,4-Dicloro-trifluorobenzeno (µg L ⁻¹)*	3,0
Di-n-Propil-Nitrosamina (µg L ⁻¹)*	306
Nitro-Clorotolueno (µg L ⁻¹)*	43,5
Dinitro-Clorotolueno (µg L ⁻¹)*	11,7
Dietil-ftalato (µg L ⁻¹)*	0,58

* Dados fornecidos pela empresa conveniada.

3.2.2 Preparação do Ferrato de Potássio

O método escolhido de síntese do ferrato de potássio foi o método por via úmida, devido ao alto rendimento e simplicidade operacional. A síntese do ferrato de potássio foi realizada conforme Delaude e Lazlo⁸, em que 250 mL de HCl conc. (37%) foram vagarosamente adicionados a 40 g de KMnO₄, a fim de produzir gás cloro (Figura 7).

Este cloro foi borbulhado em solução de KOH (90 g em 150 mL de água destilada-desionizada), com banho de gelo, durante 90 min. Transferiu-se, então, a solução resultante

(KOCI + KCl) para um béquer, em banho de gelo, onde adicionou-se 135 g de KOH em pequenas porções. O precipitado de KCl foi removido por filtração em funil de Büchner de porosidade 2, sob vácuo.

A solução alcalina de hipoclorito de potássio foi transferida para béquer em banho de gelo; adicionou-se, então, 55 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em pequenas porções e agitou-se durante 1 h. Nessas condições, o Fe(III) é oxidado a Fe(VI) e a solução torna-se violeta-escuro, e, a seguir, uma quantidade de 90 g de KOH é adicionada à solução, em pequenas porções, agitando-se por mais 60 min.

A mistura violeta-escura é resfriada e filtrada em funil de porosidade 2, sob vácuo; o filtrado é, então, descartado, e, o precipitado, é lavado 6 vezes com 40 mL de solução 1 mol L^{-1} de KOH. A lixívia resultante é colocada em béquer com 450 mL de solução saturada de KOH, sob agitação, a 0 °C, durante 60 min. Feito isso, filtrou-se o ferrato em funil de porosidade 3 (10-20 μm).

O precipitado foi lavado 4 vezes com 40 mL de n-hexano (P.A.), para forçar a saída da água residual do filtro. Em seguida o precipitado é lavado 4 vezes com 40 mL de metanol (P.A.), para retirar as impurezas polares, sendo crucial que toda a água tenha sido retirada, pois, no caso contrário, o ferrato de potássio reage rapidamente com o álcool, decompondo-se a Fe(III). Em seguida, o precipitado foi lavado 2 vezes com éter dietílico e colocado para secar em dessecador, sob vácuo.

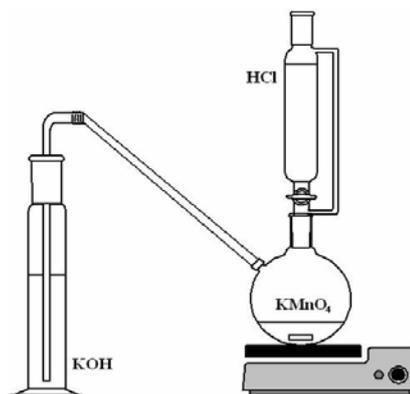
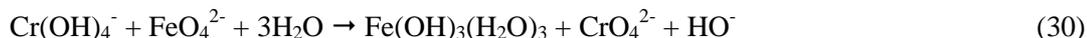


Figura 7. Esquema da geração de gás cloro na produção do oxidante hipoclorito de potássio.

3.2.2.1 Determinação da Pureza do ferrato de potássio

A quantidade de Fe(VI) presente pode ser determinada pelo método titrimétrico com Cr^{3+} . A amostra de Fe(VI) é dissolvida em solução para oxidar o Cr(III) a Cr(VI), conforme reação abaixo:



O cromato gerado é, então, titulado com sulfato ferroso amoniacal. Essa determinação pode ser usada para acompanhar a estabilidade dos compostos de Fe(VI)⁹.

Foram tomados 20 mL da solução de NaOH (72 g em 100 mL) pré-tratada com 0,01 g de K₂FeO₄, combinada com 5 mL de solução de Cr(III) (16,66%, CrCl₃.6H₂O); esperou-se arrefecer à temperatura ambiente e adicionou-se 150-200 mg de K₂FeO₄, agitando-se durante 30 min.

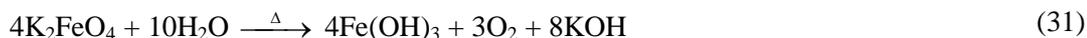
Feito isto, adicionou-se 100 mL de água destilada-desionizada, seguidos de 50 mL de H₂SO₄ 1:5 e, então, 15 mL de solução sulfúrica-fosfórica (150 mL de H₃PO₄ 85%, 60 mL de H₂SO₄ 95-97% e 240 mL de água destilada-desionizada) e 7-8 gotas de solução indicadora difenilamina sulfonato de sódio. Titulou-se com sulfato ferroso amoniacal 0,085 M até a passagem de violeta a verde e a pureza foi determinada conforme equação 4.

$$P(\%) = \frac{100.V.M.(PM)}{3.m} \quad (4)$$

Onde *V* é o volume do titulante gasto, *M* é a molaridade do sulfato ferroso amoniacal, *PM* é a massa molar do K₂FeO₄ (198,04 g mol⁻¹), 3 = equivalentes de Fe(VI)-Fe(III) e *m* é a massa em mg.

3.2.2.2 Recuperação do resíduo de hidróxido de potássio

Depois da preparação do ferrato de potássio pelo método via úmida, o resíduo de hidróxido de potássio resultante foi purificado e reutilizado para nova preparação. O resíduo foi aquecido em frasco de teflon até a decomposição do ferrato, reconhecido pela evolução de oxigênio, conforme Reação 31.



A decomposição do ferrato leva à formação de espécies Fe(OH)₃ e Fe(OH)₄⁻ (ver Figura 3, seção 2.2.1), que, em seguida, foram filtradas com papel filtro de porosidade 25 µm, descartando-se os primeiros 50 mL. Após a filtragem aqueceu-se novamente para evaporar a água até formar solução saturada de KOH. Essa lixívia recuperada foi utilizada como solução saturada de KOH na preparação do ferrato de potássio.

3.2.2.3 Espectroscopia Mössbauer

Existem vários meios de caracterização do Fe(VI), englobando métodos espectroscópicos, eletroquímicos e químicos⁹.

Como muitas vezes é difícil determinar-se o estado de oxidação de um composto usando-se métodos químicos tradicionais, em anos recentes a espectroscopia Mössbauer passou a ser um bem estabelecido método experimental para a caracterização de compostos de ferro.

Isto foi possível com o advento da ressonância nuclear- γ , no qual está baseado o efeito Mössbauer. Este método torna possível a identificação de diferentes estados de valência do ferro em sistemas complexos. As análises foram feitas pelo laboratório de espectroscopia Mössbauer da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

3.2.3 Monitoramento do efluente

Com a finalidade de caracterizar as amostras da corrente efluente AA e mensurar a efetividade e a ação dos processos estudados durante o tratamento do efluente, os seguintes parâmetros foram avaliados:

- Cor absorciométrica;
- Absorbância na região UV-VIS (200-800 nm);
- DQO;
- Concentração residual de H_2O_2 ;
- pH.

3.2.3.1. Absorbância na região UV-Vis

A redução da cor absorciométrica das amostras de AA foi medida por meio da leitura em $\lambda_{m\acute{a}x}$ de 420 nm e do espectro UV-VIS integrado 200 a 800 nm; os aparelhos espectrofotométricos foram descritos na seção 3.1.1. As amostras retiradas durante o experimento foram alcalinizadas, filtradas em papel filtro de 25 μm , diluídas 25 vezes e ajustadas ao pH 5 para a medida da redução da cor absorciométrica.

3.2.3.2. Determinação da concentração de cloreto

A determinação da concentração de cloreto nas amostras do efluente AA foi feita conforme o método de Mohr, descrito no Standard Methods⁴⁹.

3.2.3.3. Determinação da DQO

As determinações da DQO foram realizadas conforme o Standard Methods⁴⁹ para amostras com alto teor de íon cloreto, método desenvolvido por Baumann⁵¹. Este método adotado foi adaptado e miniaturizado, incluindo redução das quantidades de amostra (efluente

AA diluído 10 vezes), de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AgSO}_4$ e de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. A massa adicionada de HgSO_4 foi proporcional à concentração de cloreto presente na amostra, usando-se a relação preconizada $\text{Hg}:\text{Cl}^-$ de 10:1 (m/m).

O sistema desenvolvido, Figura 8, é composto de tubo de digestão ($h = 19 \text{ cm}$ e $\varnothing = 2,0 \text{ cm}$) com sistema de resfriamento ($h = 17,5 \text{ cm}$ e $\varnothing = 1,5 \text{ cm}$ de diâmetro). Durante a digestão a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ é passado fluxo de N_2 (g) de 3 L min^{-1} , responsável pelo carreamento do cloro formado durante a digestão (devido à presença de íons cloreto) para o sistema de captação de cloretos (tubos de vidro de $h = 48 \text{ cm}$ e $\varnothing = 1,1 \text{ cm}$), onde é feito borbulhar em 40 mL de solução de iodeto (4 g de KI em 300 mL de água destilada-desionizada), acidificada com 15 mL de ácido acético glacial. A temperatura da água de resfriamento foi mantida entre $10\text{-}15 \text{ }^\circ\text{C}$ durante as determinações.

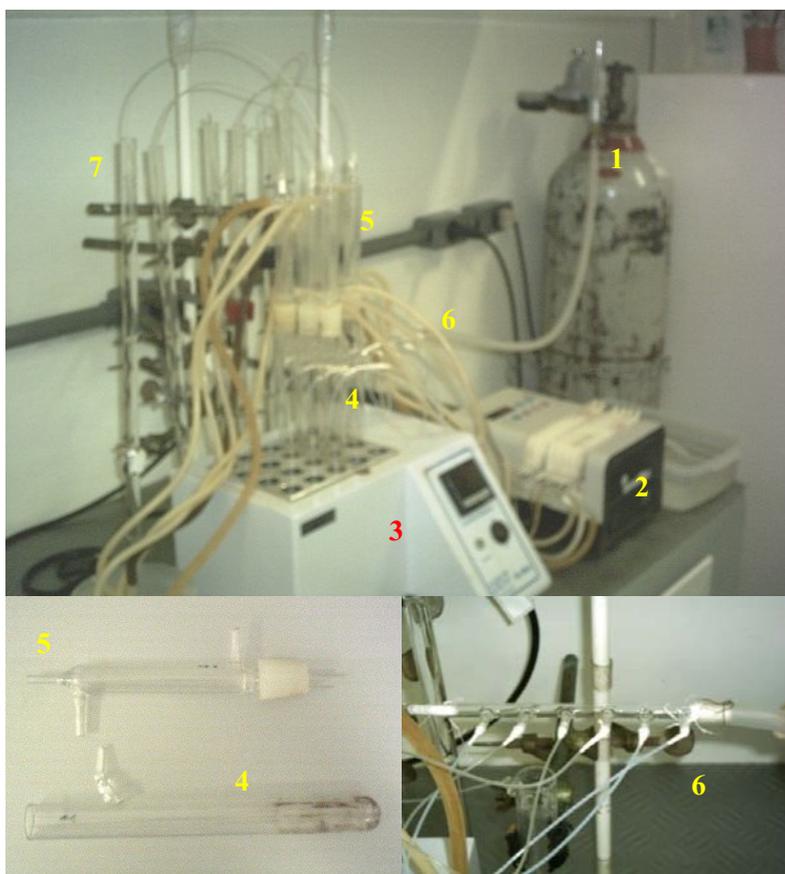


Figura 8. Sistema para a determinação da DQO. 1: Cilindro de N_2 , 2: Bomba peristáltica, 3: Bloco Digestor, 4: Tubo de digestão, 5: Sistema de resfriamento, 6: Distribuidor de gases, 7: Tubo captador de cloretos.

Cessada a digestão, os tubos foram retirados e o fluxo de N₂ foi aumentado para 5 L min⁻¹ até arrefecimento da mistura. Os cálculos foram realizados conforme equações 5, 6 e 7.

$$DQO = \frac{(Br - A).M.8000}{mLdeAmostra} \quad (5)$$

$$DQO_{cr} = \frac{8000.D.E}{mLdeAmostra} \quad (6)$$

$$DQO_{corrigida} = DQO - DQO_{cr} \quad (7)$$

Onde *Br* é o volume de Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ gasto para titular o branco, *A* é o volume de Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ gasto para titular a amostra, *M* é a molaridade do sulfato ferroso amoniacal. *D* é o volume gasto de Na₂S₂O₃ para titular o iodo formado durante o determinação da DQO e *E* é a normalidade do tiosulfato de sódio.

As amostras de AA foram alcalinizadas e filtradas para a remoção de Fe; nos processos em que se utilizou H₂O₂ foram adicionadas 4 gotas da enzima catalase, diluída 1:10 (v/v), para a remoção do peróxido residual. A ação da catalase⁵³ se dá conforme Reações 32 e 33.



3.2.3.4 Determinação da concentração residual de H₂O₂

A determinação da concentração residual de H₂O₂ foi feita pelo método titrimétrico de Permanganimetria⁵⁴. As amostras de AA foram filtradas antes da análise para remoção do ferro.

3.2.3.4. Determinação dos espectros de emissão da lâmpada

O espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio 125 W, de média pressão, utilizada no foto-processo, foi medido em espectrômetro de absorção atômica descrito na seção 3.1.1, colocando-a no lugar destinado às lâmpadas do aparelho. O bulbo de quartzo também foi colocado no caminho ótico para verificação da absorbância da radiação pelo quartzo.

3.2.4 Sistemas Reacionais

Os cálculos da eficiência de remoção da cor absorciométrica e da DQO foram realizados conforme a equação:

$$\eta(\%) = \frac{(C_0 - C_F)}{C_0} \times 100 \quad (8)$$

Onde C_0 é o valor inicial (antes do tratamento), C_F é a concentração final, referente a cada tempo determinado de amostragem e η é a eficiência de remoção.

3.2.4.1 Processo de oxidação-coagulação

Os experimentos de oxidação-coagulação foram conduzidos avaliando-se as variáveis e quantidades propostas pela metodologia de planejamento com superfície de resposta⁴⁷, em forma de planejamento estrela, perfazendo $2^2 + 2 \times 2 + 4 = 12$ experimentos.

Para tanto, escolheram-se como variáveis independentes pH e concentração de Fe(VI) e, como variável dependente, a eficiência da redução da cor absorciométrica (η) em 420 nm. Tomaram-se como constantes a temperatura (30 ± 1 °C), o efluente sem diluição e o tempo de 60 min. Os experimentos foram feitos aleatoriamente para impedir a associação de erros atípicos à determinadas combinações de níveis. A eficiência da remoção da cor absorciométrica foi calculada conforme a equação 8.

Foi regulado o pH da amostra de efluente para o valor desejado com H_2SO_4 concentrado (97-98%) e, em seguida, completou-se ao volume com o próprio efluente. Fez-se, então, a adição de ferrato de potássio, na forma sólida, misturando-se rapidamente sob agitação máxima, continuando-se assim por 60 min. Para acompanhamento, amostras foram retiradas em determinados intervalos de tempo. O esquema do sistema reacional é demonstrado na Figura 9.

3.2.4.2 Processo de oxidação-coagulação-Fenton

Fez-se um planejamento baseado em RSM com três variáveis, onde foram escolhidas pH, concentração de Fe(VI) e concentração de H_2O_2 como variáveis independentes, e, como na seção 3.2.4.1, a eficiência da remoção da cor absorciométrica (η) em 420 nm, como variável dependente, totalizando $2^3 + 2 \times 3 + 4 = 18$ experimentos.

Foi regulado o pH da amostra de efluente para o valor desejado com H_2SO_4 concentrado (97-98%) e, em seguida, completou-se ao volume com o próprio efluente. Fez-se, então, a adição de ferrato de potássio, na forma sólida, misturando-se rapidamente sob agitação máxima, continuando-se assim por 60 min.

Após isto, novamente, regulou-se o pH para o inicial e adicionou-se, então, o volume de H_2O_2 estabelecido para cada experimento, prosseguindo-se assim por mais 180 min. A adição de peróxido foi feita após 60 min de coagulação, pois, nesse tempo o Fe(VI) já estava

reduzido a Fe(III); assim nos 180 min restantes, haveria apenas a oxidação devido à produção de HO·. Foram feitas amostragens em tempos determinados a fim de acompanhar a evolução da remoção da cor. O esquema do sistema reacional é demonstrado na Figura 9.

3.2.4.3 Processo de oxidação-coagulação-foto-Fenton

Realizou-se um planejamento baseado em superfície de resposta com quatro variáveis, onde foram escolhidas pH, concentração de Fe(VI), concentração de H₂O₂ e temperatura como variáveis independentes, e, (η_{Abs}) em 420 nm, como variável dependente, foram feitos $2^4 + 2 \times 4 + 3 = 27$ experimentos.

O pH da amostra de efluente foi regulado para o valor desejado com H₂SO₄ concentrado (97-98%) e, em seguida, completou-se ao volume com o próprio efluente. Fez-se, então, a adição de ferrato de potássio, na forma sólida, misturando-se rapidamente sob agitação máxima, continuando-se assim por 60 min. Após isto, novamente, regulou-se o pH para o inicial e ligou-se a lâmpada UV por 10 min, a fim de estabilizar a potência da lâmpada, adicionou-se, então, o volume de H₂O₂ estabelecido para cada experimento, prosseguindo assim por mais 180 min. Foram feitas amostragens em tempos determinados a fim de acompanhar a evolução da remoção da cor.

A relação de ferro e peróxido usada foi de 1:2 (m/m) de Fe:H₂O₂; essa relação é de fundamental importância para a geração de radicais HO·^{55,56}.

O esquema do sistema reacional é demonstrado na Figura 10.

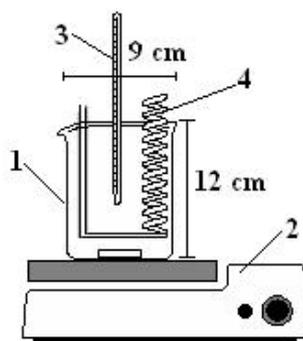


Figura 9. Esquema do sistema reacional tanque agitado para oxidação-coagulação e oxidação-coagulação-Fenton. 1: reator; 2: agitador magnético; 3: termômetro; 4: sistema de resfriamento.

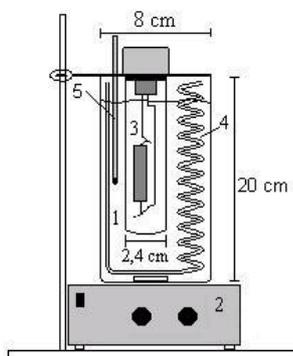


Figura 10. Reator tipo tanque agitado para o processo de oxidação-coagulação-foto-Fenton. 1: Reator; 2: agitador magnético; 3: lâmpada UV com bulbo de quartzo; 4: sistema de resfriamento; 5: termômetro.

3.2.5 Análise Estatística

Os resultados, dos planejamentos obtidos a partir de RSM, foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e a verificação do modelo que melhor se adequou a cada planejamento, foi interpretada usando o software STATISTICA 6.0. Os coeficientes das equações, assim como os efeitos, foram determinados por meio de testes F de Fischer e t de Student comparados aos valores de probabilidade p .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do Ferrato de potássio

Dentre os métodos estabelecidos⁹ escolheu-se a espectroscopia Mössbauer, que além de identificar o ferro no seu estado de oxidação, também é capaz de quantificar a concentração de Fe(VI) presente na amostra e, também, o método do cromato.

4.1.1 Espectroscopia Mössbauer

A análise por espectroscopia Mössbauer foi realizada em duas velocidades, $\sim 10 \text{ mm s}^{-1}$ e $\sim 2,5 \text{ mm s}^{-1}$, a fim de obter-se melhor precisão de resultados. Na Tabela 4 estão as principais características do efeito Mössbauer aplicado a uma amostra de ferrato de potássio sintetizado neste trabalho.

Tabela 4. Características da amostra de Ferrato de Potássio por espectroscopia Mössbauer.

Amostra	Sítio	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	RA/%
K ₂ FeO ₄	Fe ⁶⁺	-0,9118(2)	-	0,2592(7)	66,5(1)
	Fe ³⁺	0,3391(1)	0,677(3)	0,483(5)	33,5(3)

O espectro, Figura 11, consiste de um singlete de δ em aproximadamente $-0,9118 \text{ mm s}^{-1}$ característico do estado de valência +6, e, uma estrutura de dublete, $\delta 0,3391 \text{ mm s}^{-1}$, característico do estado de valência +3, que representa a composição do óxido/hidróxido (α -FeOOH, Fe₃O₄ ou α -Fe₂O₃) resultante da decomposição do ferrato de potássio⁵⁷.

Os espectros demonstraram que aproximadamente 66,5% da amostra são íons Fe(VI), de forma que isso pode ser relacionado à pureza da amostra sintetizada.

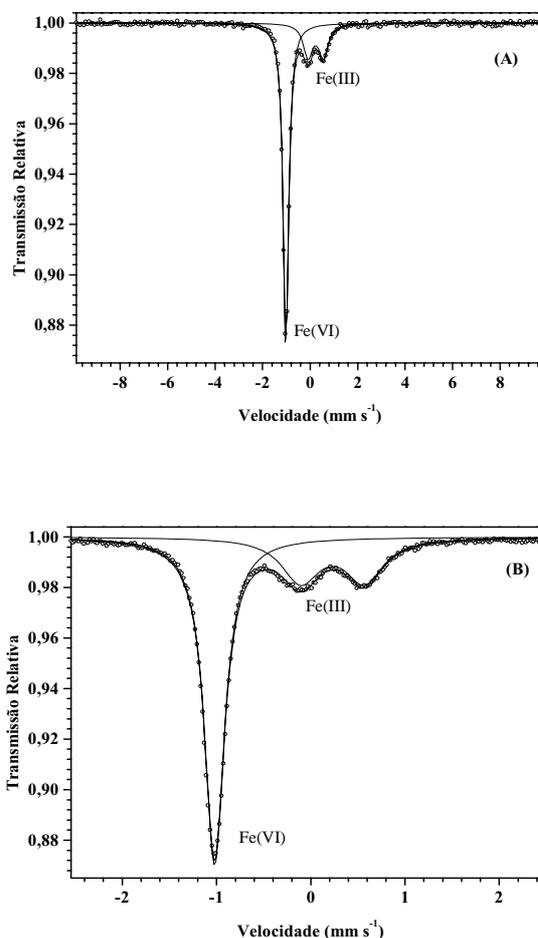


Figura 11. Espectro Mössbauer da amostra de K_2FeO_4 sintetizado. (A) 10 mm s^{-1} , (B) $2,5\text{ mm s}^{-1}$.

4.1.2 Pureza e rendimento da síntese do K_2FeO_4

Foram realizadas várias sínteses, conforme descrito na seção 3.2.2, até obter-se a quantidade necessária de ferrato de potássio para a realização dos experimentos de cada planejamento de superfície de resposta proposto.

Muitos trabalhos envolvendo a produção de ferrato usam processo adicional de purificação, obtendo-se elevada pureza, em geral acima de 95%^{8,35,36,38}. Neste trabalho preferiu-se não utilizar esse processo adicional de purificação, de maneira a enquadrar-se em uma realidade industrial de tratamento.

Além disso, para baratear o processo de produção de ferrato de potássio, optou-se por recuperar o resíduo de hidróxido de potássio, conforme seção 3.2.2.2, reduzindo cerca de 20%

do custo da produção, o que acabou influenciando a pureza do ferrato obtido. Como pode ser observado na Tabela 5, a pureza caiu cerca de 20%.

Como reportado pela literatura, a possível causa para a diminuição da pureza e da estabilidade do ferrato, é a concomitância de compostos como KNO_3 , KCl e NaCl , assim como, também, compostos de ferro, desconsiderando-se o conhecido efeito da temperatura.

O resíduo é composto, essencialmente, de ferrato de potássio e KOH . Quando é feito o aquecimento para a decomposição do ferrato, devido ao elevado pH, formam-se íons de $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ e FeOOH , que vão para a solução e não são retidos pela filtração. A coexistência desses íons diminui a estabilidade do ferrato de potássio, como pode ser claramente observado na pureza e rendimento da síntese realizada neste trabalho⁶.

Tabela 5. Comparação de rendimentos obtidos para a síntese do K_2FeO_4 segundo os três planejamentos desenvolvidos no presente trabalho.

Sal de Ferro	Agente Oxidante	Rendimento médio (g)	Pureza (%)	Rendimento Teórico (%)
25 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	KOCI	16*	66,5	86,8
25 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	KOCI	20**	43,6	71,1
50 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	KOCI	35,4***	41,1	54,5

* Planejamento pHvs[Fe(VI)];

** Planejamento pHvs[Fe(VI)]vs[H_2O_2];

*** Planejamento pHvs[Fe(VI)]vs[H_2O_2]vsT;

4.2 Determinação da DQO do efluente AA

Devido à reação de substituição de um átomo de cloro da molécula de α, α, α -trifluoro-2,6-dinitro-p-cloro-benzeno por um grupamento N-dipropil, o efluente AA apresenta concentração de íon cloreto da ordem de $121.000 \text{ mg L}^{-1}$ (12,1%), o que corresponde, aproximadamente, a 10 vezes a concentração de cloreto da água do mar. Entretanto, o fato da determinação convencional da DQO restringir-se ao limite superior de até $2.000 \text{ mg Cl}^- \text{ L}^{-1}$, implica em uma diluição necessária de 60 vezes. Isto, contudo, na prática, não foi possível em virtude da relativamente baixa carga orgânica do efluente AA.

Portanto, o método descrito na seção 3.2.2.3 pode ser encarado como importante alternativa para a determinação da DQO em tais condições extremas.

4.2.1 Determinação da DQO de amostras padrão e do efluente AA

Para a adequação do método Baumann⁵¹ modificado fizeram-se análises de padrões de glicose e ftalato ácido de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$), substâncias estas recomendadas e referendadas pelo Standard Methods⁴⁹. Primeiramente fizeram-se experimentos avaliando-se o erro devido

à concentração de Cl^- . Como pode ser observado na Figura 12, quando se aumenta a concentração de cloreto o erro aumenta na mesma proporção.

A DQO do efluente AA foi assumida como de aproximadamente $2000 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, valor encontrado em trabalhos anteriores, utilizando-se outro procedimento de correção da interferência de cloreto^{16,17}. Tendo-se uma concentração de cloreto de $121.000 \text{ mg Cl}^- \text{ L}^{-1}$, optou-se por uma diluição de 10 vezes, ou seja, DQO de $200 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ face a uma concentração de Cl^- de 1,21%.

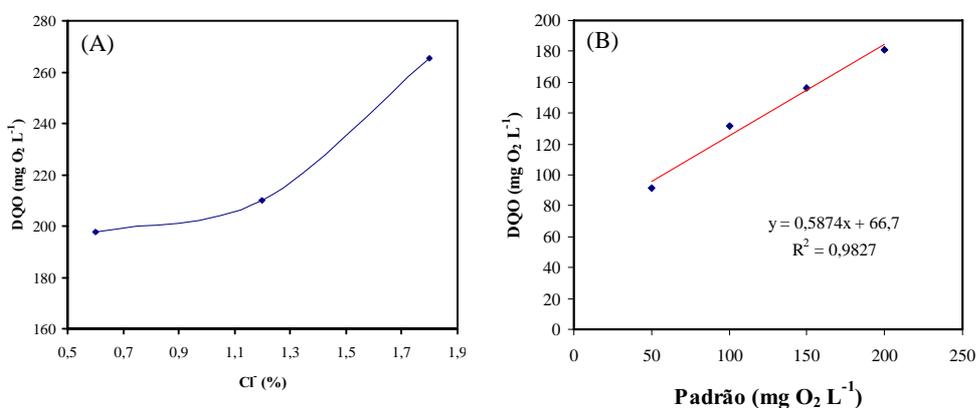


Figura 12. (A) Influência da concentração de cloreto sobre a DQO e (B) curva de calibração para padrões de ftalato ácido de potássio. ($200 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$).

Como pode ser visto na Tabela 6, o valor encontrado para o efluente AA pelo método adotado no presente trabalho, $1984 \pm 8,5 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, confere com o valor encontrado nos trabalhos antecedentes, apresentando, ainda, desvio padrão relativo (RSD) abaixo de 10%, o que é bastante aceitável para amostras desta complexidade.

Tabela 6. DQO com correção para a interferência do íon Cl^- em amostra padrão de glicose e AA.

	DQO predita* ($200 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) 1,2% (m/v) Cl^-	DQO predita** ($300 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) 1,2% (m/v) Cl^-	DQO AA***
DQO Observada ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	222	312,8	198,4
s ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	$\pm 13,4$	± 19	$\pm 8,5$
RSD (%)	6	6,1	4,3
n	7	7	7

* Amostra padrão de glicose;

** Água de aminação diluída 10 vezes + padrão de $100 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ de glicose;

***Água de aminação diluída 10 vezes;

Com base nestes resultados fez-se uma curva para valores abaixo de 200 mg O₂ L⁻¹, onde pode ser observado que, trabalhando-se no limite de quantificação (LQ) do método de DQO por dicromatometria, o erro relativo aumenta, mas ainda assim apresenta boa correlação entre os dados, conforme demonstrado pelo R² da Figura 12.

4.3 Oxidação-coagulação com ferrato de potássio

Com auxílio de RSM foram testadas, em forma de planejamento estrela, as duas variáveis consideradas na Tabela 7, com as respectivas respostas. O parâmetro avaliado foi η_{Abs} , em 420 nm, para o processo de oxidação-coagulação com ferrato de potássio (66,5% de pureza). Tomaram-se como constantes a temperatura (30±1 °C), o efluente sem diluição e o tempo de 60 min. Como variáveis independentes foram escolhidos o pH inicial e a concentração de Ferrato, sendo a eficiência da remoção de cor e da DQO, as variáveis dependentes.

Tabela 7. Planejamento estrela para o processo de oxidação-coagulação com Fe(VI) e as respostas obtidas (500 mL AA 100%, 60 min tratamento, medida em 420 nm).

Variáveis		-1,41	-1	0	1	1,41
(A)	pH	4	5	7	9	10
(B)	[Fe(VI)] (g L ⁻¹)	2,22	2,8	4,18	5,6	6,16
Experimentos		A	B	η_{Abs} (%)		
	1	-1	-1	27,1		
	2	+1	-1	23,5		
	3	-1	+1	22,2		
	4	+1	+1	25,2		
	5	-1,41	0	20,9		
	6	1,41	0	16,3		
	7	0	-1,41	23,5		
	8	0	1,41	21,7		
	9	0	0	25,1		
	10	0	0	26,8		
	11	0	0	25,4		
	12	0	0	27,3		

4.3.1 Redução da cor absorciométrica

A intensa coloração do efluente AA é devido, particularmente, à presença de diversos compostos nitro-derivados no efluente (Tabela 3); infere-se, portanto, que a remoção da cor do efluente implica na degradação destes compostos durante o tratamento. Observando a Figura 13, observa-se que até o tempo de 15 min de tratamento ocorre acentuada redução da

cor absorciométrica, provavelmente, devido à decomposição do ferrato ao oxidar a matéria orgânica. Uma vez reduzido, a degradação diminui, pois passa a ocorrer somente o processo de coagulação, percebido pela mudança de coloração, inicialmente púrpura, tornando-se amarelada após alguns minutos.

Nota-se que, em pH inicial alcalino, o ferrato se decompõe mais lentamente a íon férrico, o que pode ser explicado pela sua maior estabilidade em meio alcalino³⁵.

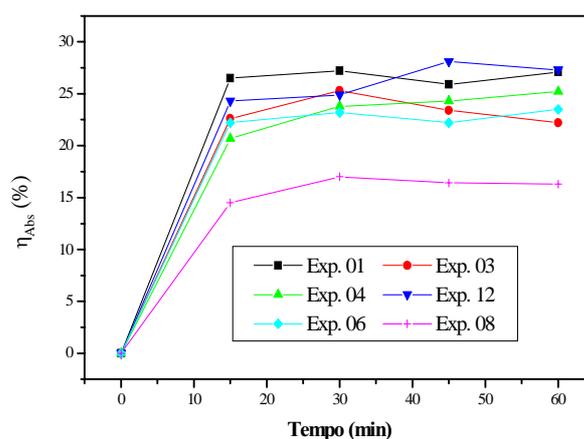


Figura 13. Acompanhamento da redução de cor absorciométrica obtida por oxidação-coagulação com K_2FeO_4 (500 mL AA 100%, 60 min de tratamento, medida em 420 nm). (▼) pH 7, $[Fe(VI)]$ $4,18 \text{ g L}^{-1}$; (●) pH 5, $[Fe(VI)]$ $5,6 \text{ g L}^{-1}$; (▲) pH 9, $[Fe(VI)]$ $5,6 \text{ g L}^{-1}$; (■) pH 5, $[Fe(VI)]$ $2,8 \text{ g L}^{-1}$; (◆) pH 7, $[Fe(VI)]$ $4,18 \text{ g L}^{-1}$; (+) pH 10, $[Fe(VI)]$ $4,18 \text{ g L}^{-1}$.

A Figura 14 mostra uma típica superfície de resposta de um modelo de segunda ordem da redução da cor absorciométrica, que envolve a interação entre a dosagem do oxidante-coagulante com o pH. A resposta é semi-esférica, aumentando gradualmente com o aumento do pH até o ponto de máximo, que ocorre em pH próximos a 7, diminuindo a medida que o pH do meio se torna alcalino.

Da mesma forma, o comportamento da concentração de $Fe(VI)$ atinge um máximo até $2,8 \text{ g L}^{-1}$ de $Fe(VI)$, diminuindo, em seguida, alcançando eficiência de redução da cor absorciométrica em torno de 27%.

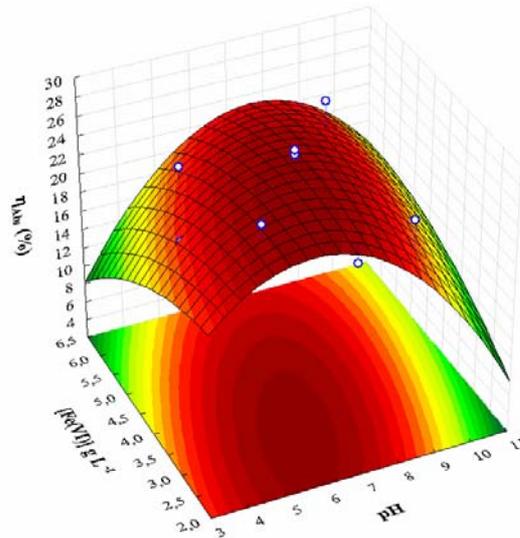


Figura 14. Superfície de resposta para o modelo quadrático da redução de cor absorciométrica do efluente água de aminação por oxidação-coagulação com K_2FeO_4 (500 mL AA 100%, 60 min de tratamento, medida em 420 nm).

4.3.2 Análise estatística

O modelo de segunda ordem (quadrático) mostrou-se altamente significativo na interpretação do planejamento pH *versus* [Fe(VI)], como o Teste F (*Fisher*) demonstra: $F_{\text{model}} = \text{média quadrada da regressão}/\text{média quadrática dos resíduos} = 2,256$; indicando que a equação 9 é significativa na interpretação do modelo.

A verificação do modelo que melhor se ajusta aos resultados, também, foi feita pela determinação do R^2 , tanto para o modelo linear quanto para o quadrático. Para o modelo quadrático, o R^2 foi 0,6527, indicando que 34,73% da variação total não são explicados (Tabela 8). O valor do coeficiente de ajuste determinado (R^2) para o modelo linear foi apenas 0,095; evidenciando que o modelo quadrático é muito superior ao linear.

A equação de regressão resultante do planejamento estrela, para o modelo quadrático, é:

$$\eta_{Abs}(\%) = 26,15 - 0,89A - 2,80A^2 - 0,72B - 0,80B^2 + 1,65AB \quad (9)$$

Tabela 8. Parâmetros ANOVA para o modelo quadrático do planejamento de superfície de resposta de oxidação-coagulação. (FV = fonte de variação, SQ = soma quadrática, nGL = número de graus de liberdade, MQ = média quadrática, $F_{calc.}$ = valor do teste F (Fisher) calculado, Dist. F = distribuição do teste F (Fisher) em função da probabilidade).

	SQ	nGL	MQ	$F_{calc.}$	Dist. F
Regressão	71,9	5	14,4	2,256	0,1753
Resíduos	38,2	6	6,37		
Falta de Ajuste	34,8	3	11,6	10,215	0,0439
Erro Puro	3,41	3	1,14		
Total	110	11			
Variação explicada (%)				65,27	
Máx. de variação explicável (%)				96,9	

O Teste t foi usado para determinar a significância dos coeficientes de regressão dos parâmetros avaliados. Já os valores de p foram usados como ferramenta para conferência da significância de cada interação entre as variáveis, de acordo com a Tabela 9. Em geral, maior valor de t e menor valor de p indicam que o coeficiente correspondente é significativo estatisticamente.

Tabela 9. Coeficientes de regressão estimados e valores correspondentes de t (Teste t de student) e p (Probabilidade) para a redução de cor absorciométrica do efluente AA para o processo de oxidação-coagulação.

Variáveis	Efeito	Erro Padrão	$t(6)$	p
Média	26,15	$\pm 1,26$	20,61	0,000
A	-1,78	$\pm 1,79$	-0,89	0,36
A²	-5,61	$\pm 2,01$	-2,78	0,031
B	-1,44	$\pm 1,79$	-0,80	0,45
B²	-1,58	$\pm 2,01$	-0,78	0,46
AB	3,30	$\pm 2,53$	1,30	0,24

Os dados obtidos pela equação 9 foram plotados num gráfico e comparados aos valores preditos, para o modelo quadrático, mostrados na Figura 15. Como pode ser observado o modelo empírico proposto é adequado para explicar a eficiência da remoção da cor absorciométrica, revelando certa dispersão entre os dados e a linha de regressão.

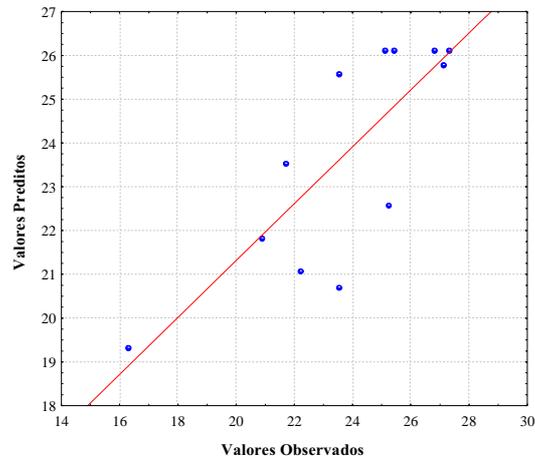


Figura 15. Modelo de regressão dos valores observados *versus* os valores preditos da superfície de resposta descrevendo a eficiência da redução da cor absorciométrica por meio de oxidação-coagulação com K_2FeO_4 ; ($R^2 = 0,6527$).

4.3.3 Influência das variáveis

A Figura 16 mostra o diagrama de Pareto exibindo os efeitos das variáveis e, também, demonstra como a eficiência do tratamento depende das variáveis pH e concentração de Fe(VI), mantidos fixos os níveis de uma variável, além de mostrar o perfil de desejabilidade da interação entre o pH e a concentração do ferrato. Pode-se, pois, afirmar que a máxima eficiência da redução da cor absorciométrica ocorre quando o pH inicial for 7 e com $2,8 \text{ g L}^{-1}$ de [Fe(VI)] estudada.

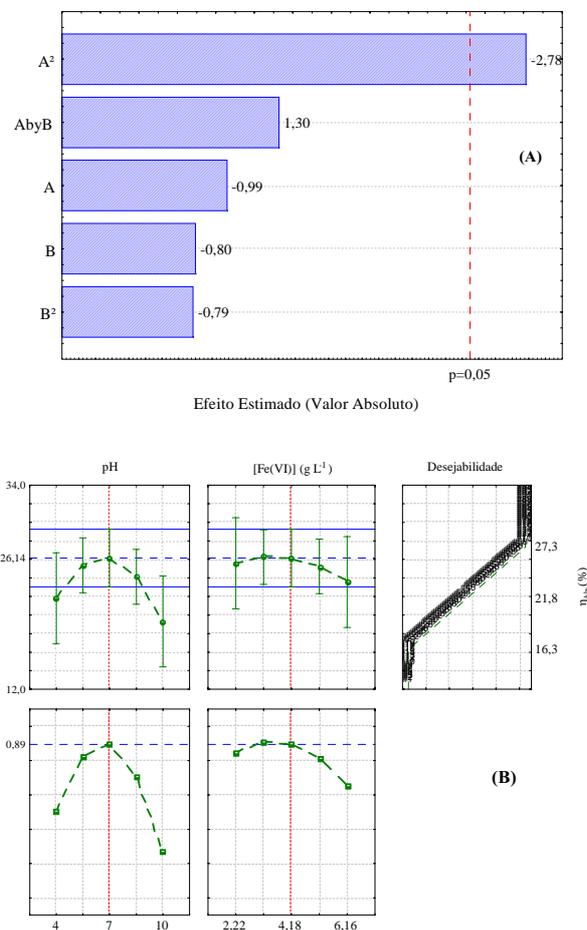


Figura 16. (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento estrela e (B) Curva dos principais parâmetros e desejabilidade para a eficiência da redução de cor absorciométrica do efluente AA para o processo de oxidação-coagulação.

4.3.3.1 Efeito do pH

No início do tratamento observa-se formação de espuma, provavelmente, devido à evolução de oxigênio, liberado na decomposição do ferrato. Além disso, nota-se também a elevação do pH durante o tratamento; independente do pH inicial, ao final do processo o pH é sempre alcalino, isto pode ser observado pelo acompanhamento do pH durante o processo de oxidação coagulação, de acordo com a Figura 17. Isto se deve à não utilização de solução tampão e pode ser atribuída também à decomposição do ferrato, conforme a Reação 10.

A redução química do ferrato conduz a formação de espécies de Fe(III), insolúveis, que têm a capacidade de adsorver compostos orgânicos e, por meio disso, removê-los da

solução³⁶. O ferrato tem maior potencial de oxidação em pH ácido e o estado de oxidação pode ser mudado de +6 para +3 nestas condições, conforme descrito na seção 2.3.3.

Para pH > 10, acredita-se que a ação do ferrato segue caminho diferente, levando à formação de espécies aniônicas (em geral, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ e $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$) em vez de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, o que diminui a eficiência do processo de coagulação. O íon ferrato(VI), em solução aquosa, ocorre em quatro formas dependentes do pH, como mostrado nas Reações 11-13. Isso indica que FeO_4^{2-} é a espécie dominante em pH alcalino e, HFeO_4^- , em condições levemente ácidas, explicando a instabilidade do FeO_4^{2-} nesta situação³⁵.

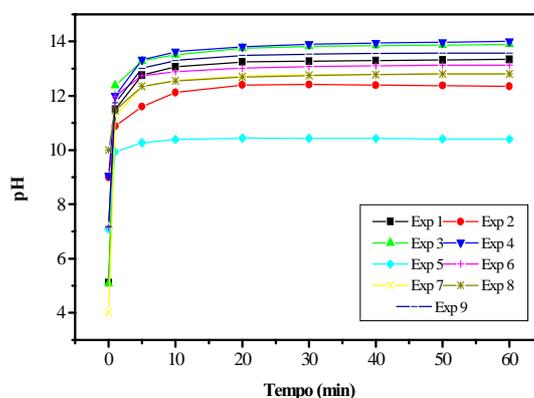


Figura 17. Acompanhamento do pH durante o processo de oxidação-coagulação com K_2FeO_4 (500 mL, AA 100%, 60 min).

A espécie monoprotonada de Fe(VI) é considerada a mais reativa, explicando as maiores taxas de degradação em pH 7 (Figura 16), quando a espécie predominante é HFeO_4^- (ver Figura 5, página 13) há maior contribuição para a eficiência da redução da cor absorciométrica.

O caráter radicalar parcial do ferrato ($\text{Fe}^{\text{VI}}=\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{V}}-\text{O}\cdot$) permite que este seja protonado e estabilizado, aumentando sua reatividade. A fração da espécie HFeO_4^- aumenta, pois, com a diminuição do pH do meio até 4, predominando, então, a espécie H_2FeO_4 . A fração de Fe(VI) desprotonado (FeO_4^{2-}) permanece relativamente constante entre pH 9 e 11, explicando a menor degradação do efluente AA⁵⁸.

4.3.3.2 Efeito da concentração do íon Ferrato(VI)

A reação de ferrato com a carga orgânica do efluente ocorre, primeiramente, por oxidação, cujo potencial é dependente do pH (Tabela 1, página 14), e, posteriormente, por coagulação, em virtude da presença de Fe(III). Como o ferrato de potássio utilizado nessa

batelada de experimentos possui pureza de 66,5%, pode ser afirmado que o processo de coagulação ocorre juntamente com o processo de oxidação.

O ferrato induz reações redox, simultâneas, com a água e compostos orgânicos, bem como, subseqüentemente, com intermediários resultantes. Conseqüentemente, a amplitude da reação com os contaminantes orgânicos do efluente esta diretamente influenciada por sua decomposição em água⁵⁹.

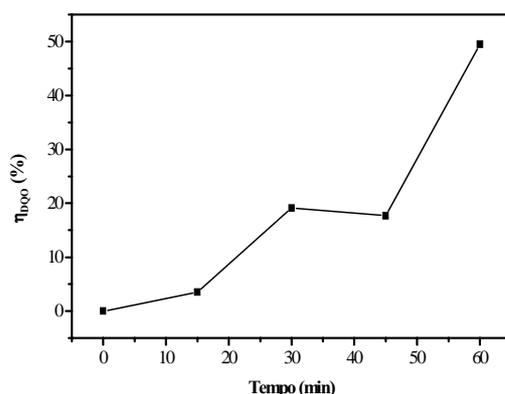


Figura 18. Acompanhamento da eficiência da remoção da DQO do efluente AA para o processo de oxidação-coagulação com Fe(VI) (500 mL AA 100%, 60 min de tratamento). (■) pH 7, [Fe(VI)] 4,18 g L⁻¹.

No processo de oxidação, o Fe(VI) destrói a carga orgânica e auxilia a coagulação. Como pode ser observado na Figura 18, o processo de oxidação-coagulação é capaz de remover aproximadamente 50% da carga orgânica. Uma hipótese para explicar esse comportamento é a formação do complexo oxi-hidroxi de ferro, que atua como forte coagulante, removendo metais, não-metals e compostos orgânicos⁵⁸.

Outra hipótese é a formação espécies hidrofílicas com eventual precipitação de hidróxido de ferro. Estes produtos hidrolíticos possuem cargas positivas, sofrendo neutralização pelas partículas coloidais do efluente⁶⁰. Alguns autores reportaram que o processo de oxidação dos compostos orgânicos pelo ferrato ocorre por meio dos mecanismos: (1) de adição-eliminação e (2) de abstração direto, iniciado pela abstração de hidrogênio^{61,62}.

4.4 Oxidação-coagulação-Fenton

Com assistência de RSM, foram testadas as três variáveis consideradas na Tabela 10, com as respectivas respostas. Como parâmetro principal para o processo de oxidação-

coagulação-Fenton, η_{Abs} , em 420 nm, utilizando-se como oxidante-coagulante ferrato de potássio (43,6% de pureza).

Como variáveis independentes foram escolhidos o pH inicial, a concentração de Fe(VI) e a concentração de peróxido de hidrogênio. A eficiência da remoção de cor e da DQO, foram escolhidas como variáveis dependentes. Tomaram-se como constantes a temperatura (30 ± 1 °C), o efluente sem diluição e o tempo de tratamento de 240 min.

Tabela 10. Planejamento composto central para o processo de oxidação-coagulação-Fenton e as respostas obtidas (500 mL AA 100%, 240 min tratamento, medida em 420 nm).

Variáveis	-2	-1	0	1	2
A pH	3	5	7	9	11
B [Fe(VI)] (g L ⁻¹)	2	4	6	8	10
C [H ₂ O ₂] (g L ⁻¹)	4	8	12	16	20
Experimentos	A	B	C	η_{Abs} (%)	H ₂ O ₂ res (g L ⁻¹)
1	-1	-1	-1	79,8	6,2
2	1	-1	-1	25,4	0,17
3	-1	1	-1	77	0,49
4	1	1	-1	31,2	0,73
5	-1	-1	1	81,2	6,0
6	1	-1	1	25	0,82
7	-1	1	1	87,3	6,5
8	1	1	1	32,6	1,16
9	-2	0	0	96,7	4,94
10	2	0	0	29,6	1,35
11	0	-2	0	32,1	0,61
12	0	2	0	34,6	0,08
13	0	0	-2	34,6	0,22
14	0	0	2	36,9	0,8
15	0	0	0	34,1	1,10
16	0	0	0	31,9	1,28
17	0	0	0	34,9	1,19
18	0	0	0	32,2	1,20

4.4.1 Redução da cor absorciométrica

Analisando-se os resultados demonstrados na Figura 18 (A), fica evidenciada a rápida cinética da reação de degradação-coagulação proporcionada pelo processo de oxidação-coagulação com ferrato. Até 60 min de decurso não há apreciável elevação da redução de cor, visto que esse processo necessita da reação de oxidação causado pelo íon Fe(VI) alcançando remoção da cor em 30 min.

Após os 30 min pode-se atribuir a remoção da cor apenas ao processo de coagulação, que passa a predominar no meio reacional, favorecendo a formação de agregados maiores, promovendo a sedimentação. Na Figura 18 (B) podemos observar a redução da cor absorciométrica para o processo de oxidação-coagulação, apenas, e, também para o processo Fenton, onde a influência do pH sobre a eficiência da redução da cor absorciométrica pode ser observada. Em pH ácido há maior geração de radicais HO·, que está diretamente relacionado à oxidação de compostos orgânicos.

Quando da adição de H₂O₂, após 60 min, assumindo-se predominância de íons férricos, passa a ocorrer o processo tipo Fenton e uma continua redução de cor é observada, sugerindo a diminuição dos grupos cromóforos funcionais da matéria orgânica presente no efluente, depois da pré-oxidação com ferrato seguida do processo Fenton. O sistema parece, então, alcançar uma condição de estabilidade, pois não se observa mais nenhuma alteração significativa no perfil da curva do processo. Isto pode ser explicado pela geração intensa de HO· pela lenta cinética da transformação cíclica de Fe²⁺ ⇌ Fe³⁺.

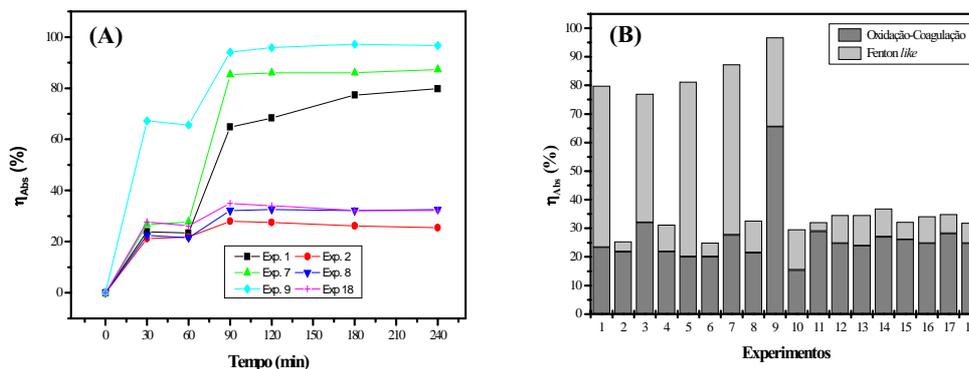


Figura 19. (A) Acompanhamento da redução de cor absorciométrica obtida por oxidação-coagulação-Fenton (500 mL AA 100%, 60 min de tratamento, medida em 420 nm). (▼) pH 9, [Fe(VI)] 8 g L⁻¹, [H₂O₂] 16 g L⁻¹; (●) pH 9, [Fe(VI)] 4 g L⁻¹, [H₂O₂] 8 g L⁻¹; (▲) pH 5, [Fe(VI)] 8 g L⁻¹, [H₂O₂] 16 g L⁻¹; (■) pH 5, [Fe(VI)] 4 g L⁻¹, [H₂O₂] 8 g L⁻¹; (◆) pH 3, [Fe(VI)] 6 g L⁻¹, [H₂O₂] 12 g L⁻¹; (+) pH 7, [Fe(VI)] 6 g L⁻¹, [H₂O₂] 12 g L⁻¹. (B) Redução de cor absorciométrica obtida apenas pelo processo de oxidação-coagulação e pelo processo Fenton.

As superfícies de resposta para o planejamento de oxidação-coagulação-Fenton estão mostradas na Figura 20, sendo a interação entre duas variáveis demonstradas e, as outras variáveis, fixadas em um valor, normalmente zero. Estes gráficos ajudam a entender ambos os efeitos, o principal e a interação entre os dois fatores demonstrados.

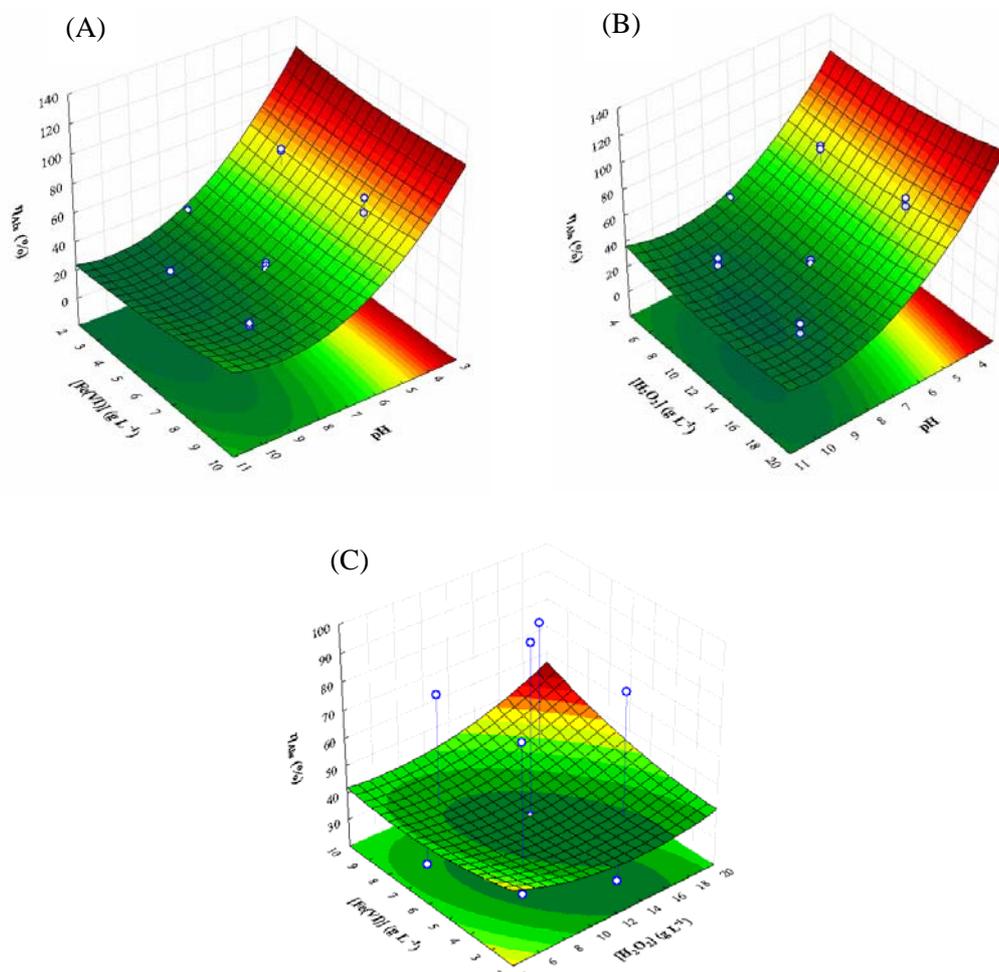


Figura 20. Superfície de resposta para o modelo quadrático da redução de cor absorciométrica do efluente AA por oxidação-coagulação-Fenton (500 mL AA 100%, 60 min de tratamento, medida em 420 nm). (A) pH vs $[\text{Fe(VI)}] \rightarrow [\text{Fe(III)}]$, (B) pH vs $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e (C) $[\text{Fe(VI)}] \rightarrow [\text{Fe(III)}]$ vs $[\text{H}_2\text{O}_2]$.

A superfície de resposta em 3D, pH *versus* $[\text{Fe(VI)}] \rightarrow [\text{Fe(III)}]$, Figura 20 (A), mostra significativa interação entre o pH e a concentração de oxidante-coagulante para a eficiência da redução da cor absorciométrica. Fica clara a influência exercida pelo pH do meio, pois, em pH inferiores (abaixo de 5), obtém-se maior eficiência da redução da cor.

Em pH ácido, o ferrato de potássio possui maior potencial de oxidação, que varia de 1,6 V em pH próximos a 5 até 2,0 V em pH próximos a 3, o que pode ser observado no diagrama de Pourbaix (Figura 4, página 11). Semelhante à interação entre pH e $[\text{Fe(VI)}] \rightarrow [\text{Fe(III)}]$, a interação entre o pH e a concentração de H_2O_2 (Figura 20 (B)) possui

maior eficiência para redução da cor absorciométrica em pH ácidos. Esta interação pode ser explicada pela maior estabilidade do peróxido de hidrogênio em pH ácidos, já que se decompõe em pH alcalinos⁶³.

A interação entre $[\text{Fe(VI)}] \rightarrow [\text{Fe(III)}]$ e a $[\text{H}_2\text{O}_2]$, demonstrados na Figura 20 (C), tem maior influência sobre a redução da cor absorciométrica usando-se a concentração máxima de ambos. Isto pode ser atribuído à maior quantidade de radicais $\text{HO}\cdot$ gerados devido à cadeia de Reações 21-24.

4.4.2 Redução da DQO

Na Figura 21, em semelhança à redução de cor absorciométrica, observa-se o rápido abatimento da carga orgânica do efluente AA no processo de oxidação-coagulação, sendo que, em pH ácido, em 60 min, reduz-se cerca de 32% da DQO.

A rápida remoção da carga orgânica deve-se à oxidação com ferrato de potássio e posterior coagulação, gerando complexos insolúveis da matéria orgânica com Fe^{3+} , dando origem a flocos mais densos e volumosos, melhorando o abatimento.

Quando da adição de H_2O_2 , a matéria orgânica é rapidamente removida devido à alta cinética de formação de $\text{HO}\cdot$. A oxidação continua aumentando durante o decurso da reação, o que pode ser atribuído à regeneração do íon ferroso devido às reações Fenton, que reabilitam o caráter oxidante do meio, renovando à formação de radicais hidroxil.

No processo tipo Fenton há, também, a formação de radicais com menor potencial de oxidação, tais como radicais $\text{HO}_2\cdot$, que diminuem a eficiência da oxidação da carga orgânica. A redução máxima da DQO ficou em torno de 55%.

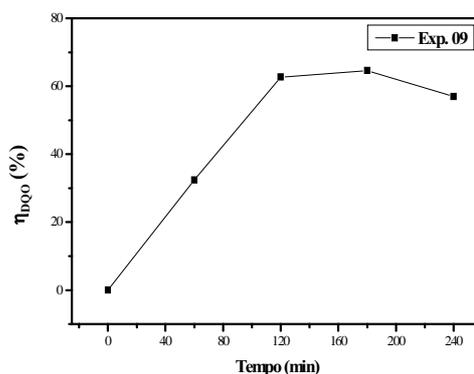


Figura 21. Acompanhamento da eficiência da remoção da DQO do efluente AA para o processo de oxidação-coagulação-Fenton (500 mL AA 100%, 240 min de tratamento). (■) pH 3, $[\text{Fe(VI)}]$ 6 g L⁻¹, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 12 g L⁻¹.

4.4.3 Análise Estatística

Os resultados obtidos para a eficiência da redução da cor absorciométrica foram submetidos à análise de variância ANOVA. O modelo RSM de segunda ordem para a redução da cor absorciométrica pode ser observado na Tabela 11.

O modelo de segunda ordem (quadrático) é altamente significativo, como o Teste F (Fisher) demonstra: $F_{\text{model}} = 17,827$; indicando que a equação 10 é significativa na interpretação deste modelo. O Teste t foi usado para determinar a significância dos coeficientes de regressão dos parâmetros avaliados. Já, os valores de p foram usados como ferramenta para conferência da significância de cada interação entre as variáveis. Em geral, maior valor de t e menor valor de p indicam que o coeficiente correspondente é significativo estatisticamente, ver Tabela 12.

A equação de regressão resultante para o modelo quadrático, é:

$$\eta_{\text{Abs}}(\%) = 36,9 - 21,58A + 8,37A^2 + 1,36B + 0,92B^2 + 1,08C + 1,52C^2 + 1,27AB - 1,34AC + 1,33BC \quad (10)$$

A verificação do modelo que melhor se ajusta aos resultados foi obtida pela determinação do R^2 para os modelos linear e quadrático. Para o modelo quadrático, o R^2 é 0,9525, indicando que somente 4,75% da variação total não são explicados (Tabela 11). O valor do coeficiente de ajuste determinado (R^2) para o modelo linear é apenas 0,7486; evidenciando que o modelo quadrático é superior ao linear.

Tabela 11. Parâmetros ANOVA para o modelo quadrático do planejamento de superfície de resposta de oxidação-coagulação-Fenton. (FV = fonte de variação, SQ = soma quadrática, nGL = número de graus de liberdade, MQ = média quadrática, $F_{\text{calc.}}$ = valor do teste F (Fisher) calculado e Dist. F = distribuição do teste F (Fisher) em função da probabilidade).

	SQ	nGL	MQ	F _{calc.}	Dist. F
Regressão	9847	9	1094,1	17,827	0,0002
Resíduos	491	8	61,375		
F. Ajuste	484,55	5	96,91	45,061	0,0051
Erro Puro	6,4519	3	2,1506		
Total	10338	17			
Varição explicada (%)				95,25	
Máx. de variação explicável (%)				99,94	

Os dados obtidos pela equação 10 foram plotados em um gráfico e comparados aos valores preditos, para o modelo quadrático; estes dados estão mostrados na Figura 22. Como pode ser observado, o modelo empírico proposto é adequado para explicar a eficiência da

remoção da cor absorciométrica, revelando concordância de comportamento entre os dados e a linha de regressão.

Tabela 12. Coeficientes de regressão estimados e valores correspondentes de t (Teste t de student) e p (Probabilidade) para a redução de cor absorciométrica do efluente AA para o processo de oxidação-coagulação-Fenton.

Variáveis	Efeito	Erro Padrão	$t(8)$	p
Média	36,9	5,86	6,3	0,000235
A	-43,17	6,07	-7,11	0,0001
A ²	16,74	5,2	3,22	0,0122
B	2,72	6,07	0,44	0,666
B ²	1,85	5,2	0,36	0,731
C	2,17	6,07	0,36	0,730
C ²	3,03	5,2	0,58	0,575
AB	2,54	8,58	0,29	0,775
AC	-2,69	8,58	-0,31	0,762
BC	2,66	8,58	0,31	0,764

O diagrama de Pareto, Figura 23 (A), mostra que a variável A e A² são significativas para descrever a eficiência da redução da cor absorciométrica e, apesar da equação 10 descrever o comportamento deste planejamento ($F_{\text{model}} > p$), observando os valores de F em relação a p , essa hipótese é confirmada, e, a equação passa a ser descrita conforme a equação 11.

$$\eta_{Abs}(\%) = 36,9 - 21,58A + 8,37A^2 \quad (11)$$

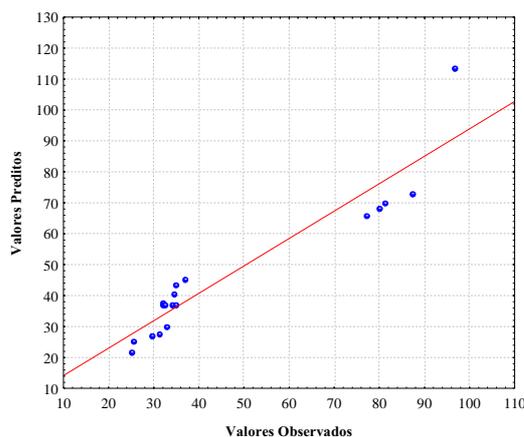


Figura 22. Modelo de regressão dos valores observados *versus* os valores preditos da superfície de resposta descrevendo a eficiência da redução da cor absorciométrica por oxidação-coagulação-Fenton, ($R^2 = 0,9525$).

4.4.4 Influência das variáveis

A Figura 23 mostra o diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis e, também, que a eficiência do tratamento depende das variáveis pH, [Fe(VI)] e [H₂O₂], mantidos fixos os níveis de uma variável, além de mostrar o perfil de desejabilidade do processo de oxidação-coagulação-Fenton.

Pode-se, pois, afirmar que a máxima eficiência da redução da cor absorciométrica ocorre quando o pH inicial for 3, com 10 g L⁻¹ de ferrato e 20 g L⁻¹ de peróxido de hidrogênio; as curvas de ferro e peróxido tem o mesmo perfil, de modo que pode-se assumir a relação Fe:H₂O₂ de 1:2 (m/m) como sendo fator determinante para o processo de geração de radicais HO·.

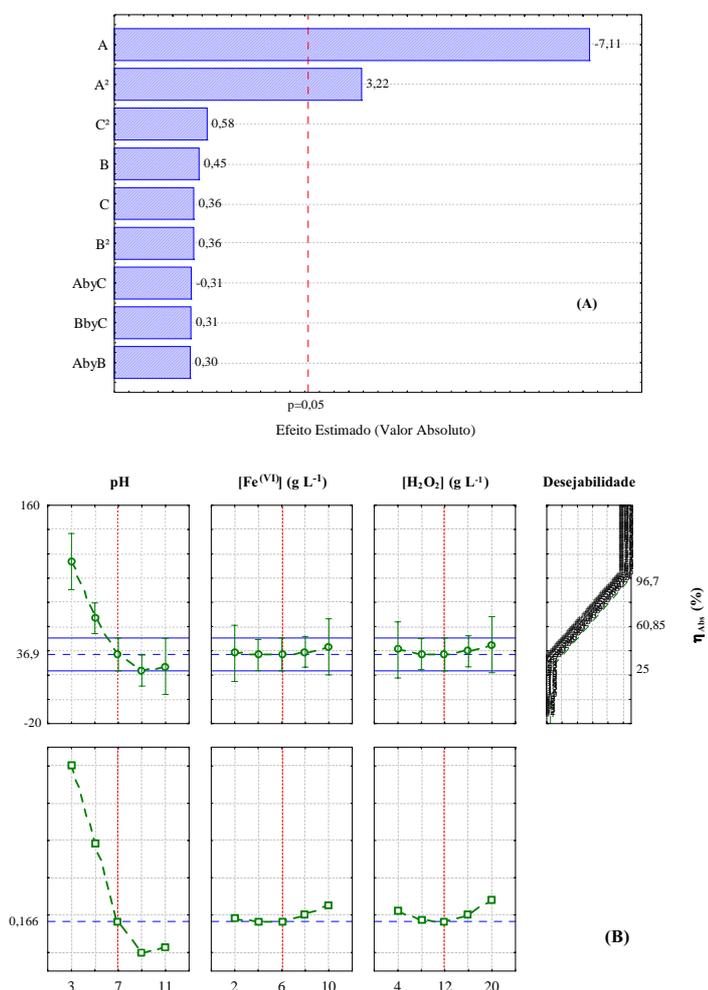


Figura 23. (A) Diagrama de Pareto dos efeitos e (B) Curva dos principais parâmetros e desejabilidade para a eficiência da redução de cor absorciométrica do efluente AA para o processo de oxidação-coagulação-Fenton.

4.4.4.1 Efeito do pH

A explicação para o efeito do pH sobre o processo de oxidação-coagulação com ferrato de potássio esta descrito na seção 4.3.3.1. Trata-se aqui apenas do efeito do pH sobre a química Fenton.

O efeito do pH sobre o processo tipo Fenton esta diretamente relacionado à predominância das espécies de Fe(III) em solução (ver Figura 3), onde pode-se observar que, quando o pH do meio está próximo a zero, o íon férrico existe na forma de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; logo, essa espécie é predominante até pH 2. Em $\text{pH} > 2$ ocorre a formação de hidroxí-complexos de Fe(III), tais como $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_2]^+$, que também podem catalisar a decomposição de H_2O_2 , (Reações 21-24) para a geração de radicais hidroxil⁶⁴.

Durante o tratamento, então, passa a predominar o sistema $\text{Fe}(\text{III}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$, que tem máxima atividade catalítica em pH de 2,8-3,0, pois, um aumento do pH do meio, aumenta a ocorrência de espécies insolúveis de ferro, tais como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, e, também, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Assim a decomposição do peróxido ocorre de forma heterogênea, normalmente, sobre o floco de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formado, diminuindo a capacidade geração de radicais hidroxil e, também, ocorre também a decomposição do peróxido de hidrogênio com evolução de O_2 .

Em condições ácidas, o pH também tem influência sobre a estabilidade do peróxido de hidrogênio, pois as Reações 23 e 24 podem ser influenciadas de acordo com as Reações 34 e 35. Nessas condições a Reação 34 está deslocada para a esquerda; logo, a Reação 24 (página 16) é favorecida, gerando espécies ferrosas e, também, do radical hidroperoxil, de menor potencial de oxidação (1,70 V)⁴¹, Reações 35 e 36. Deste modo a maior eficiência da redução da cor absorciométrica é alcançada pela rápida cinética da formação de radicais HO^\cdot ⁶⁵.



Portanto o meio ácido é de fundamental importância em processos baseados na química Fenton, explicando os melhores resultados alcançados na eficiência da redução da cor absorciométrica. Conforme a Figura 24, pode-se observar que, após o processo de oxidação-coagulação, quando o pH é ajustado ao inicial, este se mantém constante até o final do processo Fenton.

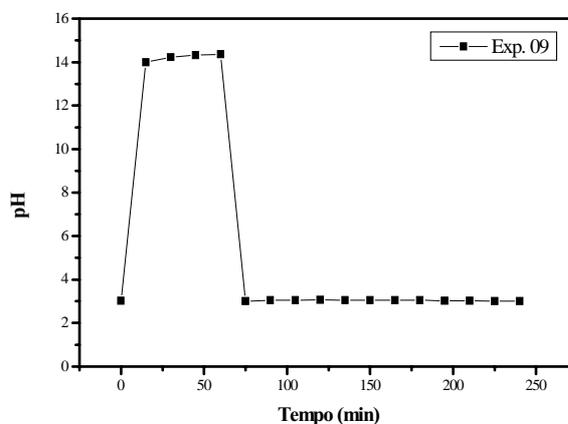


Figura 24. Acompanhamento da variação do pH durante o processo de oxidação-coagulação-Fenton. (■) pH 3, [Fe(VI)] 6 g L⁻¹, [H₂O₂] 12 g L⁻¹.

4.4.4.2 Efeito da concentração do íon Fe(VI) → Fe(III)

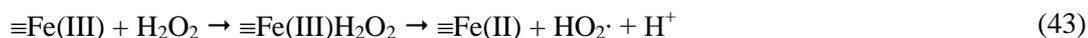
A explicação para o efeito do íon ferrato(VI) sobre o processo de oxidação-coagulação está descrito na seção 4.3.3.2. Aqui trata-se apenas do efeito do íon férrico sobre o processo tipo Fenton.

O efeito do Fe(III) sobre o processo Fenton pode ser atribuído ao passo de iniciação da cadeia de Reações 23 e 24 sobre o mecanismo de decomposição do H₂O₂, e, como descrito acima, as espécies de ferro são dependentes do pH. Para maior eficiência na geração de radicais hidroxil, o íon férrico deve ser reduzido a íon ferroso; além da cadeia de Reações 21-24, há ainda a cadeia de reações que envolvem a redução do íon Fe(III), dependentes do pH e da concentração de peróxido⁶⁶, que podem ser observadas na cadeia de Reações 37-42.



Quando o pH do meio é alcalino há a predominância de flocos de Fe(OH)₃ e oxihidroxí complexos de Fe(III)⁶⁵. Acredita-se, então, que a reação Fenton ocorra de maneira heterogênea, o que diminui a eficiência da redução da cor absorciométrica, pois a cadeia de

reações para a geração de espécies radicalares se dá sobre a superfície dos flocos, conforme a seqüência de reações abaixo⁶⁷.



O sítio $\equiv\text{Fe(III)}$ representa o floco de oxi-hidroxi ferro formado, onde o peróxido de hidrogênio é adsorvido; porém, a geração de radicais é mais lenta, se comparada ao sistema homogêneo, explicando assim a baixa redução da cor absorciométrica quando o processo ocorre em pH alcalino.

Como se sabe, a AA possui elevada concentração de íons Cl^- ($121.000 \text{ mg L}^{-1}$), que podem atuar como seqüestrantes, consumindo radicais $\text{HO}\cdot$, reduzindo a eficiência da oxidação. Também podem reagir com o ferro, formando cloro-complexos de Fe(III) , de acordo com as Reações 45-48, retardando a reação Fenton⁶⁸ – como pode ser observado pela constante de velocidade k que é de apenas $55 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. E, além disso, o próprio ferro em excesso pode atuar como seqüestrante, reagindo com o radical hidroxil, conforme a Reação 48.



$$k_{47} = 55 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (De Laat e Le}^{69}\text{)}$$



$$k_{48} = 3,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Walling}^{44}\text{)}$$

Em processos Fenton, portanto, o passo de redução-oxidação do par $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ é essencial para a eficiência do processo. Ainda que as Reações 23-24 e 37-48 estejam envolvidas, há, também, outras espécies que também são capazes de fazer parte deste mecanismo, tais como $\text{HO}_2\cdot$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$. $\text{O}_2^{\cdot-}$, que podem reagir tanto com íons férricos, quanto com ferrosos (Reações 49-50).

No entanto, a concentração dessa espécie é muito baixa e a influência sobre o ciclo $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ é quase ignorada. Outra espécie de importância nesse ciclo é o radical hidroperoxil ($\text{HO}_2\cdot$), que reage com ambas às espécies de ferro, Reações 51 e 52, mas, ao contrário do $\text{O}_2^{\cdot-}$, a concentração do radical hidroperoxil durante os processos Fenton é maior e, portanto, não deve ser ignorada nos mecanismos do processo Fenton.



$$k_{49} = 1,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Rush e Bielski}^{70}\text{)}$$



$$k_{50} = 5,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ (Rothschild e Allen}^{71}\text{)}$$



$$K_{51} = 1,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ (Jayson et al.}^{72}\text{)}$$



$$k_{52} = 3,1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ (Rush e Bielski}^{70}\text{)}$$

4.4.4.3 Efeito da concentração de H_2O_2

A razão de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{3+}$ varia de 1:1 a 6:1 (m/m), ocorrendo uma seqüência de reações, das quais, a cadeia de formação de radicais hidroxil pode sofrer influência de excesso de H_2O_2 , que mais uma vez, pode agir como seqüestrante, consumindo $\text{HO}\cdot$ e produzindo $\text{HO}_2\cdot$ (Reação 53). Este por sua vez, pode reagir com íon Fe^{3+} , reduzindo-o a Fe^{2+} , conforme as Reações 53 e 54, regenerando o caráter oxidante do sistema, podendo novamente gerar radicais hidroxil⁷³.



$$k_{53} = 3,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$



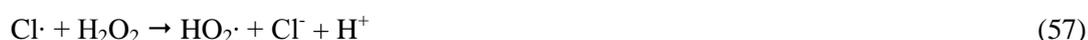
$$k_{54} = 1,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Um dos indicativos da formação de radicais hidroxil durante o processo Fenton é o decremento da concentração de peróxido de hidrogênio. Observando a Figura 25 comprova-se o consumo de peróxido durante o processo, restando ainda peróxido residual. Como descrito na Tabela 10 (página 42), quando o pH inicial é alcalino praticamente não há peróxido residual ao final do experimento. Já, quando o pH do meio é ácido, há maior quantidade de peróxido residual, o que pode ser atribuído a maior estabilidade do peróxido em pH ácidos e conseqüentemente a geração de $\text{HO}\cdot$.

Outra explicação para o decremento da concentração de H_2O_2 durante o processo tipo Fenton é a presença de grande quantidade de íons cloreto no efluente AA, que decompõem peróxido de hidrogênio, gerando $\text{HO}_2\cdot$, conforme Reações 55-57. O íon Cl^- também age como seqüestrante, consumindo radicais hidroxil e diminuindo a eficiência da degradação do efluente^{68,69,74,75}.



$$K_{56} = 9 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$



$$K_{57} = 1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

O consumo de peróxido está diretamente ligado a razão entre $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ (m/m)⁵⁶ e ao pH, como pode ser visto na Tabela 10 (página 42). Quando a relação foi de 1:1, em pH inicial 5, o consumo de peróxido durante o experimento foi quase total, enquanto que, no mesmo pH, quando a relação $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ foi de 1:4, a concentração de peróxido residual foi de $6,0 \text{ g L}^{-1}$; ou seja, houve consumo de 62,5% do peróxido total. Em pH alcalino, independente da razão entre $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$, praticamente não se notou peróxido residual.

Na Figura 25 observa-se o consumo de peróxido durante o processo Fenton, que, a grosso modo, pode ser correlacionado à geração de radicais $\text{HO}\cdot$.

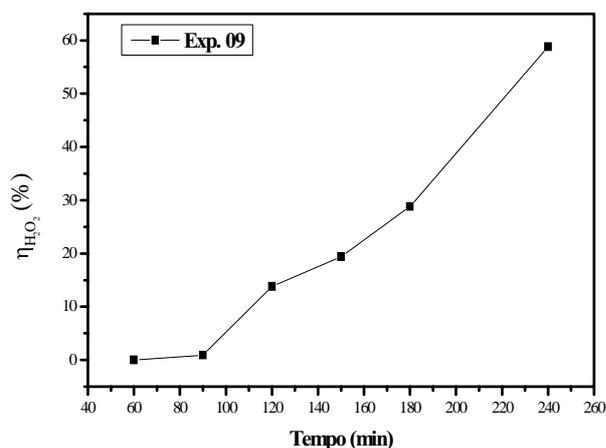


Figura 25. Acompanhamento da eficiência do consumo de H_2O_2 durante o processo de oxidação-coagulação-Fenton. (■) pH 3, $[\text{Fe}(\text{VI})]$ 6 g L^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 12 g L^{-1} .

4.4.4.4 Modelo simplificado das reações

Um modelo cinético simplificado das reações de oxidação-coagulação e de formação de radicais hidroxil, assim como, de regeneração do íon ferroso durante o processo tipo Fenton, pode ser observado na Figura 26. Este modelo também considera as reações de consumo dos radicais por sequestrantes.

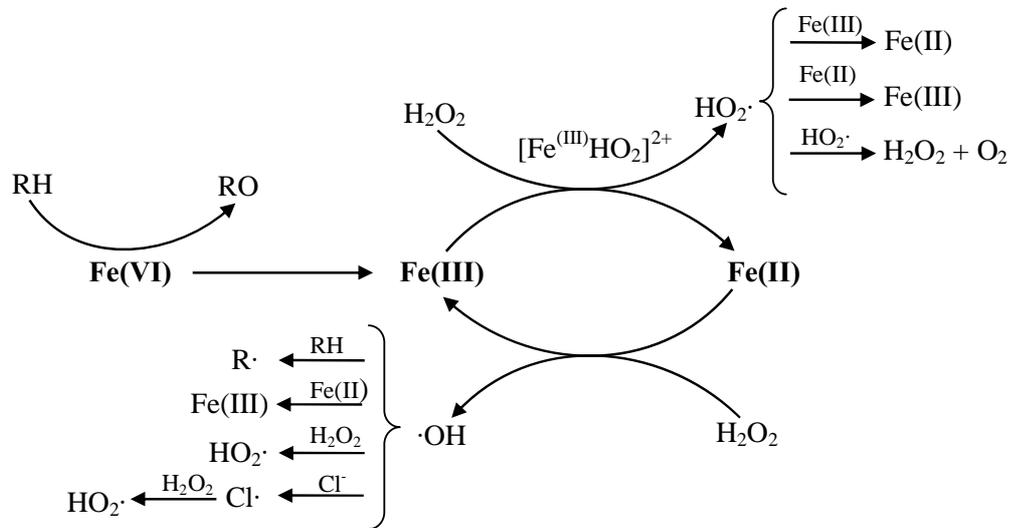


Figura 26. Esquema simplificado das reações durante o processo oxidação-coagulação-Fenton, em pH ácido, onde RH = composto orgânico, RO = composto orgânico oxidado e R· = composto orgânico radicalar^{62,76}.

4.5 Oxidação-coagulação-foto-Fenton

Com base em RSM, foram testadas as quatro variáveis consideradas na Tabela 13, com as respectivas respostas, avaliando-se a eficiência da redução da cor absorciométrica (η_{Abs} , 420 nm) como parâmetro principal para o processo de oxidação-coagulação-foto-Fenton, utilizando-se ferrato de potássio (41,1% de pureza) como oxidante-coagulante e fonte de íons férricos.

Tomaram-se como constantes o efluente sem diluição e o tempo de tratamento (240 min). Como variáveis independentes foram escolhidos o pH inicial, a concentração de Fe(VI), a concentração de peróxido de hidrogênio e a temperatura; a eficiência da remoção de cor e da DQO, como variáveis dependentes.

Tabela 13. Planejamento composto central para o processo de oxidação-coagulação-foto-Fenton e as respostas obtidas (500 mL, AA 100%, 240 min tratamento, medida em 420 nm).

Variáveis		-2	-1	0	1	2
A	pH	3	5	7	9	11
B	[Fe(VI)] (g L ⁻¹)	2	4	6	8	10
C	[H ₂ O ₂] (g L ⁻¹)	4	8	12	16	20
D	T (°C)	20	30	40	50	60

Experimentos	A	B	C	D	η_{Abs} (%)	H ₂ O ₂ res (g L ⁻¹)
1	-1	-1	-1	-1	87,9	0
2	1	-1	-1	-1	35,7	0,36
3	-1	1	-1	-1	75,2	0,34
4	1	1	-1	-1	39,1	0
5	-1	-1	1	-1	68,5	0,32
6	1	-1	1	-1	39,8	0
7	-1	1	1	-1	85	0
8	1	1	1	-1	38,3	0
9	-1	-1	-1	1	94,8	0,7
10	1	-1	-1	1	34,9	0
11	-1	1	-1	1	82	0,11
12	1	1	-1	1	47,8	0
13	-1	-1	1	1	92,1	0
14	1	-1	1	1	40,8	1,07
15	-1	1	1	1	84,1	0,2
16	1	1	1	1	36,6	0,09
17	-2	0	0	0	93,8	1,35
18	2	0	0	0	29,6	0
19	0	-2	0	0	44,2	0
20	0	2	0	0	44,1	0,04
21	0	0	-2	0	35,8	0,02
22	0	0	2	0	48,4	0
23	0	0	0	-2	42,5	0,04
24	0	0	0	2	40,8	0,04
25	0	0	0	0	35	0,06
26	0	0	0	0	41,6	0,06
27	0	0	0	0	38,3	0,05

4.5.1 Redução da cor absorciométrica

Os resultados mostrados na Figura 26 (A) evidenciam a rápida cinética da reação de degradação-coagulação proporcionada pelo processo de oxidação-coagulação com ferrato. Até 60 min de decurso do tratamento não há apreciável elevação da redução de cor, visto que esse processo necessita da reação de oxidação causado pelo íon Fe(VI). O processo alcança rápida remoção da cor em 30 min e, após os 30 min, pode-se atribuir à remoção da cor apenas ao processo de coagulação.

No momento da adição de H_2O_2 , após 60 min, há a predominância de íons férricos em solução, passando, então, a ocorrer o processo foto-Fenton, havendo contínuo aumento da redução da cor, mesmo em pH alcalino, sugerindo a degradação dos grupos cromóforos funcionais do efluente após a pré-oxidação com ferrato. Isso pode ser explicado pela geração intensa de radicais $HO\cdot$ provenientes da regeneração de $Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$, mais acelerada durante processos foto-Fenton.

Na Figura 27 (B) pode-se observar a redução da cor absorciométrica para o processo de oxidação-coagulação, apenas, e, também para o processo foto-Fenton, onde pode-se observar claramente a influência do pH sobre a eficiência da redução da cor absorciométrica. Em pH ácido observa-se claramente maior geração de radicais $HO\cdot$, diretamente relacionada à maior oxidação de compostos orgânicos.

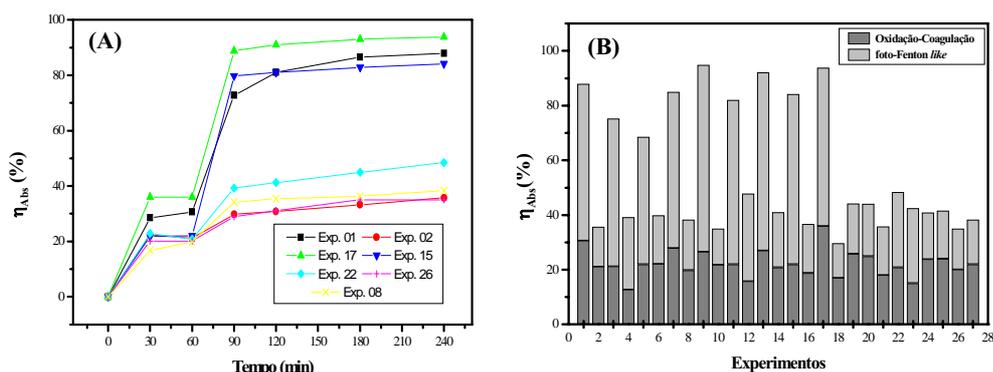


Figura 27. (A) Acompanhamento da redução de cor absorciométrica obtida por oxidação-coagulação-foto-Fenton (500 mL AA 100%, 60 min de tratamento, medida em 420 nm). (\blacktriangledown) pH 5, $[Fe(VI)]$ 8 g L^{-1} , $[H_2O_2]$ 16 g L^{-1} , 50 °C; (\bullet) pH 9, $[Fe(VI)]$ 4 g L^{-1} , $[H_2O_2]$ 8 g L^{-1} , 30 °C; (\blacktriangle) pH 3, $[Fe(VI)]$ 6 g L^{-1} , $[H_2O_2]$ 12 g L^{-1} , 40 °C; (\blacksquare) pH 5, $[Fe(VI)]$ 4 g L^{-1} , $[H_2O_2]$ 8 g L^{-1} , 30 °C; (\blacklozenge) pH 7, $[Fe(VI)]$ 6 g L^{-1} , $[H_2O_2]$ 12 g L^{-1} , 40 °C; ($+$) pH 7, $[Fe(VI)]$ 6 g L^{-1} , $[H_2O_2]$ 12 g L^{-1} , 40 °C; (\times) pH 9, $[Fe(VI)]$ 8 g L^{-1} , $[H_2O_2]$ 16 g L^{-1} , 30 °C. (B) Redução de cor absorciométrica obtida apenas pelo processo de oxidação-coagulação e pelo processo foto-Fenton.

As superfícies de resposta para o planejamento de oxidação-coagulação-foto-Fenton estão mostradas na Figura 28. A interação entre duas variáveis está demonstrada, e, as outras variáveis, foram fixadas em um valor, normalmente zero. Estes gráficos ajudam a entender ambos os efeitos, o principal e a interação entre os dois fatores mostrados.

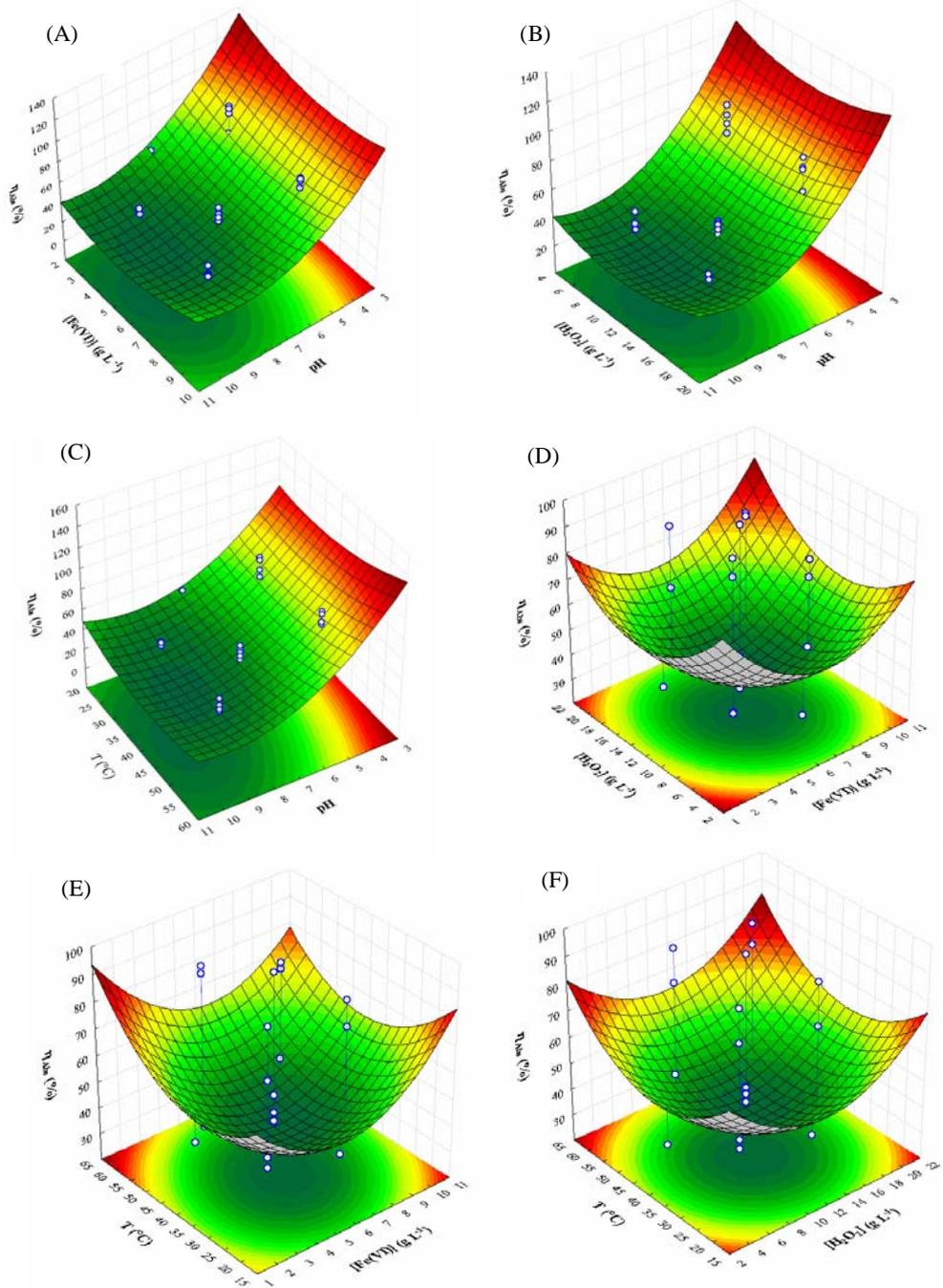


Figura 28. Superfície de resposta para a redução de cor absorciométrica do efluente AA por oxidação-coagulação-foto-Fenton (500 mL, AA 100%, 240 min, 420 nm). (A) pH vs [Fe(VI)]→[Fe(III)], (B) pH vs [H₂O₂], (C) pH vs T, (D) [Fe(VI)]→[Fe(III)] vs [H₂O₂], (E) T vs [Fe(VI)]→[Fe(III)], (F) T vs [H₂O₂].

A superfície de resposta em 3D, pH *versus* [Fe(VI)]→[Fe(III)], mostrado na Figura 28 (A), mostra significativa interação entre o pH e a concentração de oxidante-coagulante para a

eficiência de redução da cor absorciométrica. Fica claro que a influência exercida pelo pH ácido, obtendo-se maior eficiência da redução de cor, devido à predominância das espécies $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_2]^+$. Essas espécies possuem maior reatividade para geração de radicais hidroxil⁷⁷. Em pH ácido, o ferrato de potássio possui, também, maior potencial de oxidação, como descrito anteriormente.

Semelhante à interação entre pH e $[\text{Fe}(\text{VI})] \rightarrow [\text{Fe}(\text{III})]$, a interação entre o pH e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (Figura 28 (B)) é mais eficiente na redução de cor absorciométrica, em pH ácidos. Esta interação é explicada pela maior estabilidade do peróxido de hidrogênio em pH ácido⁶³, e, também, devido à homólise do peróxido pela radiação UV, entre 220 e 254 nm^{78,79}.

A interação entre a $[\text{Fe}(\text{VI})] \rightarrow [\text{Fe}(\text{III})]$ e a $[\text{H}_2\text{O}_2]$, demonstrados na Figura 28 (D), tem maior influência na redução da cor absorciométrica nas diferentes frações entre Fe:H₂O₂ (m/m), e, de acordo com o modelo proposto, a maior eficiência ocorre quando há excesso, tanto de íons ferrosos, quanto de peróxido de hidrogênio. Isto pode ser atribuído aos diferentes caminhos para a geração de radicais HO· envolvidos no processo foto-Fenton, que serão explicados posteriormente.

Como pode ser visto na Figura 28 (E e F), com representação semi-esférica, a redução da cor absorciométrica diminui gradualmente com o aumento da temperatura de 20 a 40 °C, em qualquer concentração, tanto de ferro, quanto de peróxido, e, novamente, volta a aumentar a redução da cor absorciométrica, de 40 a 60 °C, alcançando eficiência máxima de 75% de redução da cor.

A temperatura tem impacto sobre a decomposição do ferrato, de forma que, em temperatura mais elevadas, aumenta a instabilidade do ferrato, tanto em solução, quanto no estado sólido; para o peróxido de hidrogênio, da mesma forma, um aumento na temperatura também aumenta a sua decomposição.

4.5.2 Redução da DQO

Na Figura 29, observa-se o abatimento (60 min) da carga orgânica do efluente AA no processo de oxidação-coagulação, sendo que, em pH ácido, em 60 minutos reduz-se cerca de 28% da DQO.

A rápida remoção da carga orgânica deve-se à oxidação com ferrato de potássio e posterior coagulação, gerando complexos insolúveis da matéria orgânica com Fe^{3+} .

Quando da adição de H_2O_2 , a matéria orgânica é degradada devido à formação de HO·. A oxidação continua aumentando durante o decurso da reação, o que pode ser atribuído à

regeneração do íon ferroso devido às reações fotorredutivas do Fe(III), que reabilitam o caráter oxidante do processo gerando maior taxa de radicais hidroxil e a geração direta de HO·. No processo tipo foto-Fenton há, também, a formação de radicais com menor potencial de oxidação⁴⁵, tais como radicais HO₂·. A redução máxima da DQO foi cerca de 85% ao final do processo.

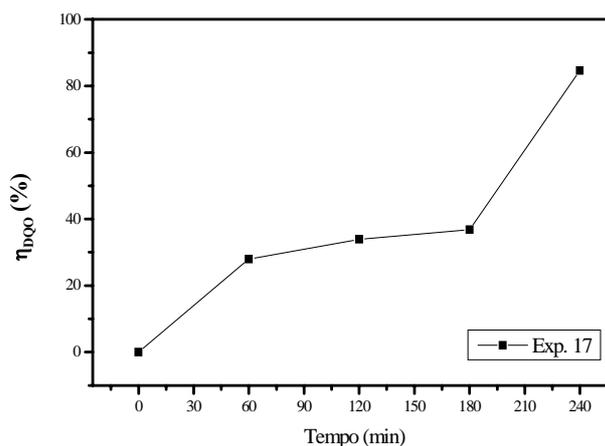


Figura 29. Acompanhamento da eficiência da remoção da DQO do efluente AA para o processo de oxidação-coagulação-foto-Fenton (500 mL, AA 100%, 240 min de tratamento). (■) pH 3, [Fe(VI)] 6 g L⁻¹, [H₂O₂] 12 g L⁻¹, 40 °C.

4.5.3 Análise estatística

Os resultados foram submetidos à análise ANOVA e o modelo de RSM de segunda ordem para a redução da cor absorciométrica pode ser visto na Tabela 14.

Como nos outros modelos, para o processo de oxidação-coagulação-foto-Fenton, o modelo de segunda ordem expressa de melhor maneira os resultados encontrados para este planejamento, como o Teste *F* demonstra ser $F_{\text{modelo}} = 6,26$; indicando que a equação 12 é adequada para interpretar o modelo. Dessa forma a equação de regressão resultante para o modelo quadrático pode ser vista abaixo:

$$\eta_{Abs}(\%) = 38,3 - 20,2A + 8,12A^2 - 0,27B + 3,73B^2 + 0,3C + 3,6C^2 + 1,67D + 3,1D^2 + 1,72AB + 0,51AC - 1,82AD + 0,74BC - 1,11BD + 0,03CD \quad (12)$$

A verificação do modelo que melhor se ajusta aos resultados foi feita pela determinação do R² para os modelos linear e quadrático. Para o modelo quadrático, o R² é 0,8709, indicando que somente 12,9% da variação total não são explicados pela equação 12

(Tabela 15). O valor do coeficiente de ajuste determinado (R^2) para o modelo linear é de apenas 0,7611, evidenciando que o modelo quadrático é superior ao linear.

Tabela 14. Coeficientes de regressão estimados e valores correspondentes de t (Teste t de student) e p (Probabilidade) para a redução de cor absorciométrica do efluente AA para o processo de oxidação-coagulação-foto-Fenton.

Variáveis	Efeito	Erro Padrão	$t(12)$	p
Média	38,3	6,86	5,58	0,0001
A	-40,41	4,85	-8,32	0,000002
A²	16,24	5,15	3,16	0,0083
B	-0,54	4,85	-0,11	0,9127
B²	7,47	5,15	1,45	0,1725
C	0,59	4,85	0,12	0,9047
C²	7,19	5,15	1,40	0,1876
D	3,34	4,85	0,69	0,5040
D²	6,22	5,15	1,21	0,2503
AB	3,44	5,94	0,58	0,5741
AC	1,02	5,94	0,17	0,8673
AD	-3,64	5,94	-0,61	0,5523
BC	1,48	5,94	0,25	0,8069
BD	-2,22	5,94	-0,37	0,7159
CD	0,06	5,94	0,01	0,9914

Os dados obtidos para o modelo quadrático pela equação 12 foram plotados num gráfico e comparado aos valores preditos; estes dados são mostrados na Figura 30. Como pode ser observado, o modelo empírico proposto é adequado para explicar a eficiência da remoção da cor absorciométrica, revelando razoável concordância entre os dados reais e a linha de regressão.

Tabela 15. Parâmetros ANOVA para o modelo quadrático do planejamento de superfície de resposta de oxidação-coagulação-foto-Fenton. (FV = fonte de variação, SQ = soma quadrática, nGL = número de graus de liberdade, MQ = média quadrática, $F_{calc.}$ = valor do teste F (Fisher) calculado e Dist. F = distribuição do teste F (Fisher) em função da probabilidade).

FV	SQ	nGL	MQ	$F_{calc.}$	Dist. F
Regressão	11442,69	14	817,33	6,26	0,0001
Resíduos	1696,35	13	130,5		
F. Ajuste	1652,8	10	165,28	15,17	0,05
Erro Puro	43,56	4	10,89		
Total	13139,04	26			
Variação explicada (%)				87,09	
Máx. de variação explicável (%)				99,67	

O diagrama de Pareto (Figura 31) mostra apenas a resposta da variável A e A^2 como significante e a equação 12 expressa esse modelo ($F_{\text{model}} > p$). Outros autores relacionam a significância das variáveis relacionando os valores de F e p e os valores de t e p .

Analisando os valores do teste F que são maiores que os valores de p , e de t maiores que p , confirmam que somente a variável A (linear), A^2 (quadrática) possui efeito sobre a eficiência da redução da cor absorciométrica; assim a equação 12 passaria a ser reescrita de acordo com a equação 13.

$$\eta_{Abs}(\%) = 38,3 - 20,2A + 8,12A^2 \quad (13)$$

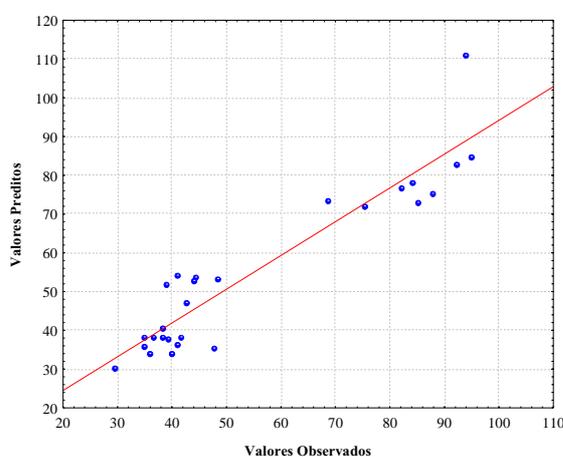


Figura 30. Modelo de regressão dos valores observados plotados *versus* os valores preditos da superfície de resposta descrevendo a eficiência da redução da cor absorciométrica por oxidação-coagulação-foto-Fenton ($R^2 = 0,8709$).

4.5.4 Influência das variáveis

A Figura 31 mostra o diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis. Também mostra como a eficiência do tratamento depende das variáveis pH, $[\text{Fe(VI)}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$, mantidos fixos os níveis de uma variável, além de mostrar o perfil de desejabilidade do processo de oxidação-coagulação-foto-Fenton. Pode-se, assim, afirmar que a máxima eficiência da redução da cor absorciométrica ocorre quando o pH inicial for 3, com relação $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:2 (m/m), considerando-se que as duas curvas têm o mesmo perfil e 60°C como a temperatura ideal.

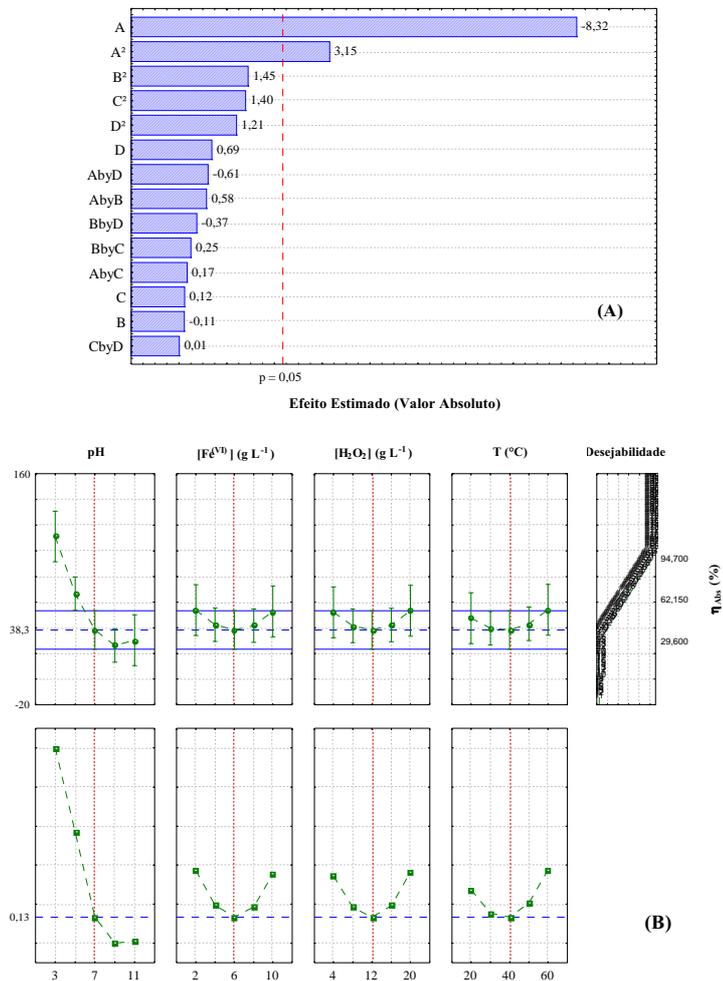


Figura 31. (A) Diagrama de Pareto dos efeitos e (B) Curva dos principais parâmetros e desejabilidade para a eficiência da redução de cor absorciométrica do efluente AA para o processo de oxidação-coagulação-foto-Fenton.

4.5.4.1 Efeito do pH

A explicação para o efeito do pH sobre o processo de oxidação-coagulação com ferrato de potássio foi exposta na seção 4.3.3.1. Aqui se trata apenas do efeito do pH sobre o processo foto-Fenton.

Como no processo Fenton o pH atua principalmente sobre as espécies de Fe(III) em solução; como pode ser observado na Figura 31, o melhor pH para o processo, reportado por vários autores e por este trabalho, é o pH 3. Quando o pH do meio é ácido, como descrito na seção 4.4.4.1, a espécie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ é predominante.

Mas essa condição ácida, pH abaixo de 3, pode atuar como sequestrante de radicais hidroxil, conforme Reação 58; logo, um excesso de íon H^+ diminui a taxa de degradação do efluente.



$$k_{58} = 7 \times 10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Feng e Nansheng}^{80}\text{)}$$

De fato, sabemos que abaixo de pH 5, quatro espécies de Fe(III) coexistem em solução, Fe^{3+} , $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ e o dímero $Fe_2(OH)_2^{4+}$. O equilíbrio destas espécies pode ser observado na Figura 3 (página 8). A espécie $Fe(OH)^{2+}$ é a espécie dominante de ferro até pH próximo a 2,5. Essa espécie é importante para a geração de $HO\cdot$.

À medida que o pH do meio aumenta, diminui a concentração dessa espécie e aumenta a concentração de $Fe(OH)_2^+$, que também possui atividade fotocatalítica para a geração de radicais. Já o dímero $Fe_2(OH)_2^{4+}$, possui baixa atividade fotocatalítica para a geração de $HO\cdot$, sendo praticamente ignorado em processos fotoquímicos⁸⁰.

Em pH superiores, acima de 5, passa a ocorrer a presença de espécies insolúveis em solução, tais como $Fe(OH)_3$ -amorfo, $FeOOH$ e colóides de Fe_2O_3 , que também apresentam atividade fotocatalítica, mas possuem menor eficiência quântica para a geração de radicais hidroxil, em solução.

Essas espécies são capazes de sofrer fotodissolução redutiva, liberando íons ferrosos em solução e, desse modo, também são capazes de participar ativamente no ciclo $Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$. Portanto, um meio ácido, no processo tipo foto-Fenton, é essencial, explicando os melhores resultados alcançados em meio ácido para a eficiência da redução da cor absorciométrica.

Como no processo Fenton, descrito anteriormente, após o processo de oxidação-coagulação, o pH é ajustado ao pH inicial e este se mantém constante até o final. Pode-se, assim, concluir que há estabilidade, em solução, das espécies de ferro em função do pH do meio.

4.5.4.2 Efeito da concentração do íon $Fe(VI) \rightarrow Fe(III)$

A explicação para o efeito do íon ferrato(VI) sobre o processo de oxidação-coagulação foi descrito na seção 4.3.3.2. Trata-se aqui apenas do efeito do íon férrico sobre o processo foto-Fenton.

Conforme descrito na seção 2.4.2, a geração de radicais hidroxil pode ser aumentada quando assistida por radiação UV, conforme mostrado nas Reações 25 e 26. Nesse sentido, as espécies férricas possuem papel importante na geração de radicais. A geração de radicais não

se dá apenas por meio da reação Fenton, conforme a cadeia de Reações 23-26, mas, também, pela atividade fotocatalítica do ferro em solução.

Em solução aquosa, as espécies de ferro sofrem fotorredução, produzindo, além de radicais hidroxil, íons ferrosos, regenerando assim continuamente o caráter oxidante desse sistema, de acordo com a seqüência de reações dependentes do pH do meio (Reações 59-62). Desse modo, os limitantes do processo foto-Fenton são, a radiação UV e a concentração de H₂O₂.

A radiação UV possui importante papel, pois cada espécie de ferro possui um λ específico de máxima absorbância. Fe(H₂O)₆³⁺ tem $\lambda_{\text{máx}}$ em 254 nm, Fe(OH)²⁺ e Fe(OH)₂⁺ possuem $\lambda_{\text{máx}}$ em 280 nm e Fe₂(OH)₂⁴⁺ possui $\lambda_{\text{máx}}$ em 335 nm. Cabe ressaltar que o rendimento quântico para a geração do radical hidroxil está diretamente relacionado ao $\lambda_{\text{máx}}$ de cada espécie⁸⁰.

A Figura 31 mostra os espectros de emissão da lâmpada UV 125 W, de média pressão, (Philips), usada durante o processo foto-Fenton, e pode ser claramente observado, a emissão no λ de 254 nm, característica⁴⁶.



Como descrito anteriormente, em pH elevados, as espécies férricas predominantes são óxidos, oxi-hidroxi e hidróxidos de ferro, que também possuem atividade fotocatalítica e, portanto, também participam do ciclo de oxidação-redução Fe²⁺ ↔ Fe³⁺. As propriedades dos colóides de Fe₂O₃, que se formam em pH elevados, estão ligadas mais precisamente a processos fotocatalíticos heterogêneos. A energia de *band gap* para o Fe₂O₃ é de 2,2 V, mas baixa que a energia de *band gap* do TiO₂, que é muito usado em processos fotocatalíticos heterogêneos^{80,81}.

A espécie oxi-hidroxi férrica possui atividade fotocatalítica e é capaz de gerar radicais hidroxil quando irradiada em meio aquoso⁷⁹, de acordo com as Reações 63 e 64. Essa espécie sofre, ainda, fotodissolução⁸², podendo ser fonte de íons ferrosos em solução, tendo maior eficiência para a redução da cor absorciométrica que o processo tipo Fenton apenas.



Os colóides de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, quando irradiados, também sofrem fotodissolução, formando $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ em solução. Essa espécie sofre homólise, produzindo radicais hidroxil⁸⁰, da mesma forma que a Reação 65.

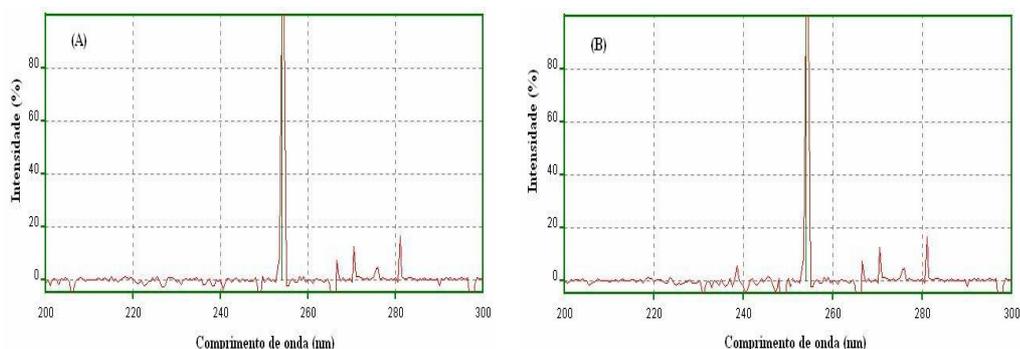


Figura 32. Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio, de média pressão, 125 W (Philips), usada durante o processo foto-Fenton. (A) Sem o poço de proteção e (B) com o poço de proteção de quartzo.

4.5.4.3 Efeito da concentração de H_2O_2

Além de toda a explicação apresentada na seção 4.4.4.3, e, da participação do peróxido na cadeia de Reações 21-24, o peróxido de hidrogênio quando combinado a processos fotoquímicos, pode aumentar o rendimento da geração de radicais hidroxil pela homólise da ligação HO-OH, que requer radiação mais energética, geralmente alcançada por λ menores que 254 nm⁶³, de acordo com Reação 66.



Ao contrário do processo foto-Fenton, a homólise do peróxido de hidrogênio pode aumentar com o pH devido ao coeficiente de absorção molar do peróxido ser 18,6 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, em λ de 253 nm.

Embora o H_2O_2 desprotonar-se em pH alcalinos, formando sistema em equilíbrio com o íon HO_2^- (Reação 34), esta espécie possui alto coeficiente de absorção molar (240 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), e, deste modo, acaba competindo com o peróxido de hidrogênio. Diminui, assim, a eficiência para a geração de radicais hidroxil pela fotólise direta⁸³ e pode acabar gerando O_2^- , conforme a Reação 67. Assim a maioria dos processos de fotólise direta são mais eficientes em pH neutros ou ácidos, pois, deste modo se evita o efeito seqüestrante do íon HO_2^- .



Acompanhando o consumo de peróxido (Figura 33), durante o processo foto-Fenton, podemos observar claramente o maior consumo, comparado ao processo Fenton,

comprovando assim o maior rendimento na formação do radical hidroxil, tanto pela catálise por íons férricos, quanto pela fotólise direta. Outra possível explicação é a ação de seqüestramentos, como descrito na seção 4.4.4.3.

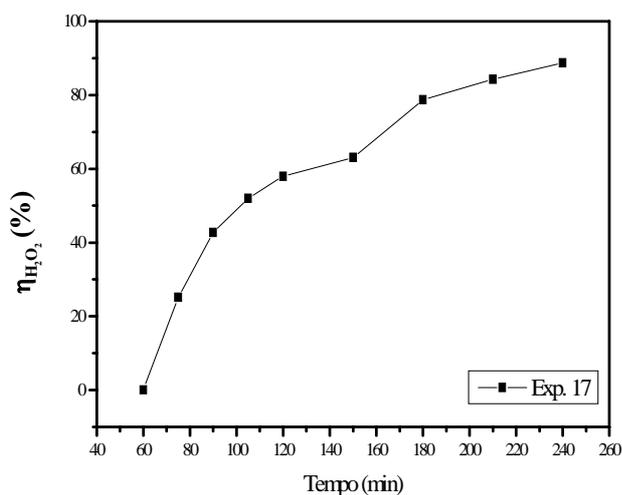


Figura 33. Acompanhamento da eficiência do consumo de H_2O_2 durante o processo de oxidação-coagulação-foto-Fenton. (■) pH 3, $[Fe(VI)]$ 6 g L^{-1} , $[H_2O_2]$ 12 g L^{-1} , $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.5.4.4 Efeito da Temperatura

Como pode ser observado na Figura 31, a temperatura tem impacto positivo sobre a taxa de degradação do efluente AA, embora os resultados sugiram que o processo fotoquímico, mediado por radiação artificial, possui alta atividade fotônica, tendendo a mascarar o papel da temperatura no processo estudado. Em virtude da natureza dos processos fotoquímicos, o estágio de iniciação das reações é muito rápido e, praticamente, não depende da temperatura.

A energia de ativação das espécies radicalares envolvidas nos processos Fenton, $HO\cdot$, $HO_2\cdot$, é pequena e fica no intervalo de $10\text{-}40 \text{ kJ mol}^{-1}$. Portanto as reações de geração dessas espécies apresentam baixa dependência da temperatura na faixa de $10\text{-}50 \text{ }^\circ\text{C}$, exceto para a Reação 23, que possui energia de ativação de 126 kJ mol^{-1} . Logo um aumento da temperatura diminui apreciavelmente sua energia de ativação⁸⁴. Altas temperaturas não reduzem a ação do H_2O_2 e também não interferem na ocorrência das espécies férricas em solução.

assistido por radiação UV. Como já discutido, a geração de radicais HO· pode seguir vários caminhos.

A eficiência da redução de cor absorciométrica e da DQO para o processo de oxidação-coagulação foi de 30 e 49,5%. Já, quando do aproveitamento do ferro para o processo Fenton, a eficiência aumentou para 96,7 e 57% da redução da cor absorciométrica e DQO, respectivamente.

Por fim, o aproveitamento do Fe(III) resultante da oxidação-coagulação, para a combinação com H₂O₂, assistida por radiação UV, aumentou ainda mais a eficiência do tratamento do efluente AA, atingindo-se 94,7 e 87,4% para a redução da cor absorciométrica e da DQO, respectivamente.

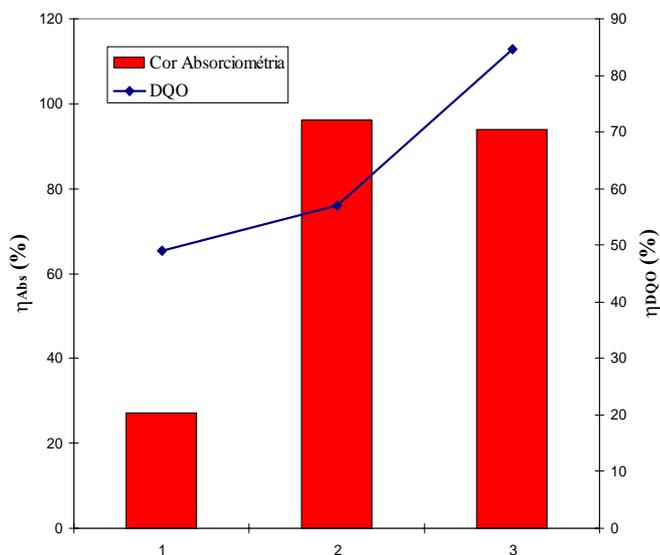


Figura 35. Comparação da eficiência da remoção da cor absorciométrica e DQO para os três processos estudados. 1: oxidação-coagulação com ferrato de potássio, 2: oxidação-coagulação-Fenton e 3: oxidação-coagulação-foto-Fenton.

Outros trabalhos aplicados sobre o mesmo lote de AA, com diferentes PAOs, foram aplicados sobre amostras do efluente diluídas e, mesmo assim, apresentaram degradações inferiores as encontradas pelos processos estudados de oxidação-coagulação-Fenton e oxidação-coagulação-foto-Fenton, tanto para a DQO quanto para a cor absorciométrica, o que pode ser observado na Tabela 16.

Tabela 16. Comparação entre diferentes PAOs aplicados ao mesmo lote do efluente AA.

Diluição do Efluente AA (v/v)	Tempo de Tratamento (min)	Processo	η_{DQO} (%)	η_{Abs} (%)
50%	120	Fotoperoxidação*	5	20
50%	120	Fenton*	20	60
50%	120	Foto-Fenton*	21	89
50%	120	Fe ⁰ -redução**	15	96
50%	120	Eletrocoagulação**	60	96
25%	60	Coagulação-Fenton-Sedimentação***	63	92
Bruto	60	Oxidação-Coagulação com K ₂ FeO ₄ ****	49	30
Bruto	240	Oxidação-Coagulação com K ₂ FeO ₄ combinado com Fenton****	57	97
Bruto	240	Oxidação-Coagulação com K ₂ FeO ₄ combinado com foto-Fenton****	87	95

* Martins et al.¹⁸, Vasconcelos, T.G.¹⁶;

** Vasconcelos, T.G.¹⁶;

*** Martins et al.¹⁷;

**** Presente trabalho;

5. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho constituem, sem dúvida alguma, um avanço na pesquisa de tratamento do efluente AA, pois que, aqui, os processos foram aplicados sobre amostras do efluente real, bruto, sem qualquer diluição.

O processo de oxidação-coagulação com ferrato de potássio, aplicado sobre amostras do efluente bruto, demonstrou ser uma alternativa para processos de coagulação, alcançando eficiências da ordem de 30 e 50% para a redução da cor absorciométrica e DQO, respectivamente. Como era esperado, esse processo foi dependente, principalmente, do pH do meio. O melhor pH para o processo foi neutro (pH 7). Para a concentração de ferrato, o uso de baixas concentrações resultou em maiores eficiências de redução da cor absorciométrica.

O reaproveitamento do Fe(III) resultante do processo de oxidação-coagulação, como fonte de íons férricos para processo Fenton, mostrou grande potencialidade para o tratamento do efluente AA bruto, pois a decorrente geração de radical hidroxil teve grande sucesso no aumento da eficiência do tratamento do efluente, alcançando percentuais da ordem de 96 e 57% para a redução da cor absorciométrica e da DQO. A RSM mostrou para o processo uma grande dependência do pH. As outras variáveis, Fe(III) e H₂O₂, acabaram mostrando pequena influência sobre o processo, quando comparadas ao pH, mas pelo perfil apresentado, a elevação dessas variáveis tende a aumentar a eficiência deste processo.

O processo anterior, quando combinado à radiação UV, apontou potencialidade ainda maior para o tratamento do efluente AA bruto, pois, os resultados demonstraram um aumento considerável na eficiência do tratamento, alcançando reduções da ordem de 95 e 85%, da redução da cor absorciométrica e da DQO, respectivamente. Como o processo anterior, o processo de oxidação-coagulação-foto-Fenton mostrou grande dependência do pH do meio, enquanto as outras variáveis, indicadas pela análise de variância ANOVA, mostraram pequena influência sobre este processo comparado ao pH. O perfil apresentado pelas outras variáveis, Fe(VI) → Fe(III), H₂O₂ e temperatura, foi de dependência das suas intercorrelações, principalmente, a correlação entre Fe e H₂O₂.

A determinação da DQO utilizando-se o procedimento desenvolvido pelo LATER, para a correção da interferência causada por íon cloreto, demonstrou boa exatidão e precisão, com RSD de 6% para amostras padrão. Para as amostras de água de aminação, o RSD foi de

4,3%, o que evidencia a vantagem da adoção deste procedimento como alternativa para a determinação da DQO em amostras de alta salinidade, como o efluente AA.

A síntese do ferrato de potássio (K_2FeO_4), sem processo adicional de purificação, em que pese à simplificação e o ganho de tempo, resultou em perda de grau de pureza e, conseqüentemente, de rendimento da síntese. O reaproveitamento do resíduo de KOH do processo permitiu economia em reagentes, mas, como esperado, também diminuiu o grau de pureza do ferrato sintetizado de 66,5 para 41,1%. Tais condições de síntese, mais econômicas e adequadas às exigências industriais e ambientais, naturalmente, implicam em decréscimo da capacidade oxidante do ferrato, que, como observado, diminui especialmente a eficiência de redução da DQO.

A metodologia de superfície de resposta (RSM) é uma ferramenta importante para a realização e otimização de experimentos, permitindo maior intervalo de concentrações e uma resposta esclarecedora quanto ao efeito de cada variável sobre a eficácia do tratamento do efluente AA.

Portanto, face aos resultados obtidos, pode-se afirmar que, os processos estudados nesta dissertação, podem constituir interessantes alternativas para o tratamento do efluente AA e, também, potencialmente, para outros efluentes de complexidade similar.

6. PERSPETIVAS PARA FUTUROS TRABALHOS

- Investigar a possibilidade da utilização de outras formas de síntese para a geração de ferrato de potássio, tais como eletroquímico, aproveitando o grande potencial desse reagente e, também, outras fontes alternativas de íons férricos, como óxidos, analisando, também, outras fontes oxidantes em substituição ao hipoclorito, como o O_3 ;
- Avaliar a combinação dos processos estudados com processo microbiológico no sentido de potencial aplicação a processos industriais;
- Verificar se a adição contínua de H_2O_2 ao longo do processo Fenton pode contribuir para maior geração de radicais hidroxil e, conseqüentemente, para maior degradação do efluente;
- Avaliar a combinação de ferrato de potássio com outros processos avançados de oxidação, tais como fotocatalise heterogênea com TiO_2 , uma vez que o $Fe(VI)$ pode ser acceptor de elétrons, diminuindo o tempo de recombinação do par elétron-lacuna; e, também, a combinação com O_3 , realizando processos chamados de ozonização catalítica;
- Utilizar outras formas de planejamento e otimização de experimentos, tais como, redes neurais (artificial neural network, ANN), que podem explicar melhor que a RSM a interação entre as variáveis. Outro planejamento a ser estudado é o baseado em Box-Behnken designs, que estudas três níveis diferentes, combinando todos eles para uma melhor resposta das variáveis.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAIRD, C. **Química Ambiental**, 2ª Edição, Bookman, 2002.
2. ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY (EPA), 2006. Disponível em <<http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/trifural.html>>, acesso em: 15 de janeiro 2006.
3. NATIONAL WATER RESEARCH INSTITUTE, 2006. Disponível em <http://www.ec.gc.ca/spse/fiche/spse_f.pdf>, acesso em: 20 de março de 2006.
4. MARTINS, A. F. Advanced oxidation process applied to effluent streams from an agrochemical industry. *Pure & Appl. Chem*, 70, 2271-2279, 1998.
5. VOLK, C.; LECHEVALLIER, M.; BELL, K.; IBRAHIM, E.; VERGES, D.; AMY, G. Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water. *Wat. Res.*, 12, 3247-3257, 2000.
6. JIANG, J.-Q.; LLOYD, B. Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water an wastewater treatment, *Wat. Res.*, 36, 1397-1408, 2002.
7. SHARMA, V. K. Potassium ferrate (VI): an environmentally friendly oxidant. *Adv. Environ. Res.*, 6, 143-156, 2002.
8. DELAUDE, L.; LASZLO, P. A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate, *J. Org. Chem.*, 61, 6360-6370, 1996.
9. LICHT, S.; NASCHITZ, V.; HALPERIN, L.; HALPERIN, N.; LIN, L.; CHEN, J.; GHOSH, S.; LIU, B. Analysis of ferrate(VI) compounds and super-iron Fe(VI) battery cathode: FTIR, ICP, titrimetric, XRD, UV/VIS, and electrochemical characterization. *J. Pow. Sour.*, 101, 167-176, 2001.
10. GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.*, 8, 501-551, 2004.
11. GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Adv. Environ. Res.*, 8, 553-597, 2004.
12. CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CALVO, E. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Wat. Res.*, 34, 366-377, 2000.
13. MACHADO, E. L. **Investigação do uso de ozônio no pré-tratamento de correntes efluentes de indústrias de defensivos agrícolas**, RS. 1994. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS.
14. MACHADO, E. L. **Processos Avançados de Oxidação no pré-tratamento de efluentes da produção do herbicida trifluralina: sistemas oxidativos químicos associados à oxidação microbiológica com lodo ativado**. 1999. Tese (Doutorado em Engenharia de

Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

15. DA ROSA, M. B. **Fe⁰-aeração combinado a sistemas fotoquímicos no tratamento oxidativo de efluente da produção do herbicida trifluralina**, RS. 1999. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS.

16. VASCONCELOS, T.G. **Ferro-processos aplicados a degradação do efluente da produção de trifluralina**. 2002. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal Santa Maria, Santa Maria, RS.

17. MARTINS, A.F.; VASCONCELOS, T.G.; WILDE, M.L. Influence of variables of the combined coagulation-Fenton-sedimentation process in the treatment of trifluraline effluent. *J. Haz. Mat.*, 127, 111-119, 2005.

18. MARTINS, A. F.; HENRIQUES, D. M.; WILDE, M. L.; VASCONCELOS, T. G. Advanced oxidation process in the treatment of trifluraline effluent. *J. Environ. Sci. Health, Part B: Pestic., Food Contam., Agric. Wastes*, 41, 245-252, 2006.

19. LAMBROPOULOU, D. A.; SAKKAS, V. A.; HELA, D. G.; ALBANIS, T. A. Application of solid-phase micro extraction in the monitoring of priority pesticides in the Kalamas River (N.W. Greece). *J. Chromatogr. A*, 963, 107-116, 2003.

20. ALBANIS, T. A.; HELA, D. G.; SAKELLARIDES, T. M.; KONSTANTINOU, I. K. Monitoring of pesticide residues and their metabolites in surface and underground waters of Imathia (N. Greece) by means of solid phase extraction disks and gas chromatography. *J. Chromatogr.*, 823, 59-71, 1998.

21. SHREVE, R. N., BRINK, JR, J. A. **Indústria de Processos Químicos**; Guanabara Dois, 4^a ed., Rio de Janeiro, Capítulo 26, 383-386, 1980.

22. MACHADO, E. L.; MARTINS, A. F. Ozonização no pré-tratamento de efluentes da produção do herbicida trifluralina. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 9(2), 117-123, 2004.

23. SEMERJIAN, L.; AYOUB, G. M. High-pH-magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment. *Adv. Environ. Res.*, 7, 389-403, 2003.

24. DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolyzing metal salts. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 100-102, 475-502, 2003.

25. STEPHENSON, R. J.; DUFF, S. J. B. Coagulation and precipitation of mechanical pulping effluent – II. Toxicity removal and metal salt recovery, *Wat. Res.*, 30 (4), 793-798, 1996.

26. SUZUKI, Y.; MAUYAMA, T.; TEGANE, H.; GOTO, T. Removal of suspended substances by coagulation and foam separation from municipal wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, 46, 183-188, 2002.

-
27. STEPHENSON, R. J.; DUFF, S. J. B. Coagulation and precipitation of mechanical pulping effluent – I. Removal of carbon, color and turbidity. *Wat. Res.*, 30, 781-792, 1996.
28. ROSELL, C. A. O. The Ferrates. *J. Am. Chem. Soc.*, 17(10), 760-769, 1895.
29. HROSTOWSKI, H. J.; SCOTT, A. B. The magnetic susceptibility of potassium ferrate. *J. Chem. Phys.*, 18, 105-107, 1950.
30. THOMPSON, G. W.; OCKERMAN, L. T.; SCHREYER, J. M. Preparation and purification of Potassium ferrate VI. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1379-1381, 1951.
31. WILLIAM, D. H.; RILLEY, J. T. Preparation and alcohol oxidation studies of the ferrate(VI) ion, FeO_4^{2-} . *Inorg. Chim. Acta*, 8, 177-183, 1974.
32. HE, W.; WANG, J.; SHAO, H.; ZHANG, J.; CAO, C.-n. Novel KOH electrolyte for one-step electrochemical synthesis of high purity solid K_2FeO_4 : Comparison with NaOH. *Elec. Com.*, 7, 607–611, 2005.
33. DE LUCA, M. A.; DE LUCA, S. J.; SANTANA, M. A. Síntese eletroquímica do íon ferrato(VI). *Quim. Nova*, 26, 420-424, 2003.
34. JOHNSON, M. D.; SHARMA, K. D. Kinetics and mechanism of the reduction of ferrate by one-electron reductants. *Inorg. Chim. Acta*, 293, 229-233, 1999.
35. LI, C.; LI, X. Z.; GRAHAM, N. A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate. *Chemosphere*, 61, 537-543, 2005.
36. GRAHAM, N.; JIANG, C.-c.; LI, X.-Z.; JIANG, J.-Q., MA, J. The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate. *Chemosphere*, 56, 949-956, 2004.
37. RUSH, J. D.; ZHAO, Z.; BIELSKI, B. H. J. Reaction of ferrate(VI)/ferrate(V) with hydrogen peroxide and superoxide anion – a stopped-flow and premix pulse radiolysis study. *Free Rad. Res.*, 24, 187-198, 1996.
38. LEE, Y.; UM, I.-K.; YOON, J. Arsenic(III) oxidation by iron(VI) (ferrate) and subsequent removal of arsenic(VI) by iron(III) coagulation. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 5750-5756, 2003.
39. SYLVESTER, P.; RUTHERFORD JR, L. A.; GONZALES-MARTIN, A.; KIM, J.; RAPKO, B. M.; LUMETTA, G. J. Ferrate treatment for removing chromium from high-level radioactive tank waste. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 216-221, 2001.
40. MUNTER, R. Advanced oxidation process – current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 50 (2), 59–80, 2001.
41. WEAST, R. C.; ASTLE, M. J.; BEYER, W. H. *CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook)*, 1985, CRC Press, inc. Boca Raton, Florida.

-
42. NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Haz. Mat.*, 98, 33-50, 2003.
43. RIGG, T.; TAYLOR, W.; WEISS, J. The rate constant of the reaction between hydrogen peroxide and ferrous ions. *J. Chem. Phys.*, 22 (4), 575-577, 1954.
44. WALLING, C. Fenton's reagent revisited. *Acc. Chem. Res.*, 8, 125-131, 1975.
45. FAUST, B. C.; HOIGNE, J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of ·OH radicals in clouds, fog, and rain. *Atmospheric Environment*, 24, 79-89, 1990.
46. OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air**, ed. Wiley-VCH, Alemanha, 2003.
47. BARROS NETO, B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, E. D. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, 2ª Ed., ed. Unicamp, Campinas, SP, 2003.
48. CARLEY, K. M.; KAMNEVA, N. Y.; REMINGA, J. **Response surface methodology: CASOS technical report**, 2004, CMU-ISRI-04-136.
49. APHA-AWWA, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 19th ed., *American Public Health Association*, 1995.
50. BURNS, E. R.; MARSHALL, C. Correction for chloride interference in the chemical oxygen demand test. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 37, 1716-1721, 1965.
51. BAUMANN, F. J. Dichromate reflux chemical oxygen demand: A proposed method for chloride correction in highly saline wastes. *Anal. Chem.*, 1974, 46, 1336-1338.
52. TALINLI, I.; ANDERSON, G. K. Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. *Wat. Res.*, 1992, 26, 107-110.
53. DUNFORD, H. B. Oxidations of iron(II)/(III) by hydrogen peroxide: from aquo to enzyme. *Coordination Chemistry Reviews*, 233, 311-318, 2002.
54. JEFFERY, G. H., BASSETT, J., MENDHAM, J., DENNEY R. C., **Vogel - Análise Química Quantitativa**, 5ª ed., Editora Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1992, 304-305;
55. BISHOP, D. F.; STERN, G.; FLEISCHMAN, M.; MARSHALL, L. S. Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal waste waters. *Ind. Eng. Chem., Process Design Dev.*, 7, 110-117, 1968.
56. TANG, W. Z.; TASSOS, S. Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. *Wat. Res.*, 31, 1117-1125, 1997.
57. NOWIK, I.; HERBER, R. H.; KOLTYPIN, M.; AURBACH, D.; LICHT, S. Mössbauer spectroscopic studies of the disintegration of hexavalent iron compounds (BaFeO₄ and K₂FeO₄). *J. Phys. Chem. Solid.*, 66, 1307-1313, 2005.

-
58. SHARMA, V. K.; KAZAMA, F.; JIANGYONG, H.; RAY, A. K. Ferrates (iron(VI) and iron(V)): Environmentally friendly oxidants and disinfectants. *Journal of Water and Health*, 3, 45-58, 2005.
59. SHARMA, V. K.; MISHRA, S. K.; RAY, A. K. Kinetic assessment of the potassium ferrate(VI) oxidation of antibacterial drug sulfamethoxazole. *Chemosphere*, 2005, 62, 128-134.
60. WEI, L.; YONG-MEI, L. Use of ferrate pre-oxidation in enhancing the treatment of NOM-rich lake waters. *Wat. Sci. Tech.*, 4, 121-128, 2004.
61. KAMACHI, T.; KUONO, T.; YOSHIZAWA, K. Participation of multioxidants in the pH dependence of the reactivity of ferrate(VI). *J. Org. Chem.*, 70, 4380-4388, 2005.
62. OHTA, T.; KAMACHI, T.; SHIOTA, Y.; YOSHIZAWA, K. A Theoretical Study of Alcohol Oxidation by Ferrate. *J. Org. Chem.*, 66, 4122-4131, 2001.
63. CHU, W. Modeling the quantum yields of herbicide 2,4-D decay in UV/H₂O₂ process. *Chemosphere*, 44, 935-941, 2001.
64. GALLARD, H.; DE LAAT, J.; LEGUBE, B. Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroxy complexes in homogeneous aqueous solution. *Wat. Res.*, 33, 2929-2936, 1999.
65. LUNAR, L.; SICILIA, D.; RUBIO, S.; PEREZ-BENDITO, D.; NICKEL, U. Identification of metol degradation products under Fenton's reagent treatment using liquid chromatography-mass spectrometry. *Wat. Res.*, 2000, 34, 3400-3412.
66. GALLARD, H.; DE LAAT, J. Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reaction in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Wat. Res.*, 34, 3107-3116, 2000.
67. KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1150-1158, 2003.
68. TRUONG, G. L.; DE LAAT, J.; LEGUBE, B. Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂. *Wat. Res.*, 38, 2384-2394, 2004.
69. DE LAAT, J.; LE, T. G. Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on efficiency of the Fenton-Like oxidation process. *Appl. Catal. B*, 66, 137-146, 2006.
70. RUSH, J. D.; BIELSKI, B. H. Pulse radiolytic studies of the reactions of HO₂·/O₂⁻ with Fe(II)/Fe(III) ions. The reactivity of the reactions of HO₂·/O₂⁻ with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction. *J. Phys. Chem.*, 89, 5062-5066, 1985.

-
71. ROTHSCHILD, W. G.; ALLEN, A. O. Studies in radiolysis of ferrous sulfate solutions, III. Air-free solution at higher pH. *Radiat. Res.*, 8, 101–110, 1958.
72. JAYSON, G. G.; KEENE, J. P.; STIRLING, D. A.; SWALLOW, A. J. Pulse-radiolysis study of some unstable complexes of iron. *Trans. Faraday Soc.*, 65, 2453–2464, 1969.
73. YOON, J.; LEE, Y.; KIM, S. Investigation of the reaction pathway of HO· radicals produced by Fenton oxidation in the wastewater treatment. *Wat. Sci. Technol.*, 44, 15-21, 2001.
74. KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V. Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻). *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2162-2168, 2000.
75. MACIEL, R.; SAN'ANNA JR., G.L.; DEZOTTI, M. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*, 57, 711-719, 2004.
76. DE LAAT, J.; LE, G. T.; LEGUBE, B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere*, 55, 715–723, 2004.
77. NEAMTUA, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; KETTRUP A. Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 161, 87–93, 2003.
78. U.S. Environment Protection Agency (U.S. EPA), Handbook on advanced photochemical oxidation processes, Office of Research and Development, Center for Environmental Research information, National Risk Management Research Laboratory, EPA/625/R-98/004, Washington, DC, 1998.
79. HE, J.; MA, W.; SONG, W.; ZHAO, J.; QIAN, X.; ZHANG, S.; YU, J. C. Photoreaction of aromatic compounds at α-FeOOH/H₂O interface in the presence of H₂O₂: evidence for organic-goethite surface complex formation. *Wat. Res.*, 39, 119-128, 2005.
80. FENG, W.; NANSHENG D. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. *Chemosphere*, 41, 1137-1147, 2000.
81. CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 6, 186-205, 2005.
82. WAITE, T. D.; MOREL, F. M. Photoreductive dissolution of colloidal iron oxides in nature waters. *Environ. Sci. Technol.*, 18, 860-868, 1984.
83. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.*, 93, 671-698, 1993.
84. LEE, Y.; LEE, C.; YOON, J. High temperature dependence of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by Fe³⁺/H₂O₂ system. *Chemosphere*, 51, 963–971, 2003.