

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

GLAÍCE OLIVEIRA ARAÚJO

**DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR QUÍMICO PARA TESTES DE
DEGRADAÇÃO DE FENOL USANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

MOSSORÓ

2025

GLAÍCE OLIVEIRA ARAÚJO

**DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR QUÍMICO PARA TESTES DE
DEGRADAÇÃO DE FENOL USANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Monografia apresentada à Universidade Federal do Semi-Árido como requisito parcial para a obtenção do título de conclusão do curso de Bacharelado em Engenharia Química.

Orientador: Prof.a Dra. Andréa Francisca Fernandes Barbosa.

MOSSORÓ

2025

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

AA474 Araújo, Glaíce.
d Desenvolvimento de um reator químico para
 testes de degradação de Fenol usando Processos
 Oxidativos Avançados / Glaíce Araújo. - 2025.
 85 f. : il.

 Orientadora: Andréa Francisca Fernandes
 Barbosa.
 Monografia (graduação) - Universidade Federal
 Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia
 Química, 2025.

 1. Processos de Oxidação Avançada. 2. Reator
 Fotocatalítico. 3. Fenol. 4. FENTON. 5. FOTO-
 FENTON. I. Fernandes Barbosa, Andréa Francisca,
 orient. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade
com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência
Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva
CRB: 15/120

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

GLAÍCE OLIVEIRA ARAÚJO

**DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR QUÍMICO PARA TESTES DE
DEGRADAÇÃO DE FENOL USANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Monografia apresentada à Universidade Federal do Semi-Árido como requisito parcial para a obtenção do título de conclusão do curso de Bacharelado em Engenharia Química.

Defendida em: 24 / 03 / 2025.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Andréa Francisca Fernandes Barbosa (UFERSA)
Presidente

Prof. Dr. Jardel Dantas da Cunha (UFERSA)
Membro Examinador

Prof. Dr. André Luis Novais Mota (UFERSA)
Membro Examinador

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de expressar minha gratidão a Deus e a mim mesma, por ter me concedido forças e perseverança, mesmo diante dos desafios e do cansaço que a vida apresenta. Em seguida, agradeço aos meus pais, Glardecir Menezes de Araújo e Maria José Ferreira Oliveira, a quem amo profundamente e devo minha vida, e meu irmão, Mizael Glenison Oliveira Araújo. A eles dedico este trabalho, pois me ensinaram a nunca desistir de uma batalha e a importância do comprometimento.

Quero também agradecer ao meu noivo, Natálio Jorge da Silva Júnior, por estar ao meu lado durante todo esse percurso, e ao meu cachorro Joey Nelson, que me inspira a ser uma pessoa melhor.

Aos meus colegas de estudo que me apoiaram e ajudaram nas incansáveis horas de laboratório: Windsor Medeiros Rebouças Segundo, Lívia Dantas Fernandes, Gabriela Chaves Ferreira, Maira Gleice Torres de Oliveira e Suelen Saraiva de Sá.

Minha gratidão se estende à Profa. Dra. Andréa Francisca Fernandes Barbosa, por toda a paciência durante o processo de pesquisa e pelos conselhos tanto na área acadêmica quanto na vida. Igualmente, agradeço ao Prof. Dr. Jardel Dantas da Cunha, que sempre esteve presente me ajudando com os estudos e foi fundamental para a instalação do reator.

Agradeço ao Prof. Dr. André Luis Novais Mota por me auxiliar com *insights* de seus anos de experiência na área, me guiando no planejamento do projeto. À técnica Dra. Daianni Ariane da Costa Ferreira, sou grata pelo auxílio no laboratório, por tudo que me ensinou sobre esse ambiente e por ser alguém com quem sempre posso contar.

Ao Laboratório de Análise de Traços, situado na Universidade Federal do Ceará, sou grata pelas análises de COT realizadas.

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP e à toda organização do PRH 55.1, Prof. Dr. Frederico e Profa. Dra. Ruza, agradeço pela oportunidade de ingressar no programa e poder desenvolver este trabalho.

Por fim, agradeço a todos que fizeram parte desta trajetória, me ajudando direta ou indiretamente. Muito obrigada!

It's a taste test of what I hate less. I don't wanna be here. Start fresh with a new year. Can't change what you've done. Start fresh next semester.

Twenty One Pilots.

RESUMO

O aumento da demanda por derivados do petróleo tem intensificado a produção de efluentes complexos, como a água produzida do petróleo, que requer tratamento adequado para descarte em rios e mares ou reutilização na indústria, agricultura e fruticultura. Diante da ineficácia dos tratamentos convencionais na remoção de compostos orgânicos dissolvidos, como os fenóis, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) emergem como uma alternativa promissora para complementar as Estações de Tratamento de Água Produzida (ETAPs). Este estudo avalia a aplicação dos processos FENTON, UV e FOTO-FENTON na degradação de matéria orgânica em solução, baseados na geração do radical hidroxila a partir da reação do peróxido de hidrogênio com íons ferrosos e/ou radiação UV, transformando cadeias orgânicas em compostos inorgânicos e/ou biodegradáveis, com ou sem radiação luminosa. Utilizou-se um reator em escala de bancada com lâmpadas UVC (95W ou 190W), operando com 2L de solução de fenol em tubos de borossilicato de 868,6 cm³, auxiliado por uma bomba peristáltica de 450mL/min. As amostras, coletadas em intervalos de até 60 minutos, foram analisadas quanto à absorbância e Carbono Orgânico Total (COT) no Laboratório de Traços da UFC. Os resultados, comparados com referências bibliográficas e normas regulamentadoras, demonstraram a eficácia dos POAs. O processo FENTON alcançou 50% de eficiência após uma hora, enquanto o FOTO-FENTON atingiu 80% em apenas 15 minutos, utilizando uma única lâmpada UVC de 95W. Esta diferença ressalta o impacto positivo da radiação luminosa na eficiência do tratamento, sugerindo o potencial dos POAs como solução viável para o tratamento avançado de efluentes petrolíferos.

Palavras-chave: Processos de Oxidação Avançada; Reator Fotocatalítico; Fenol; FENTON; UV; FOTO-FENTON.

ABSTRACT

The increasing demand for petroleum derivatives has intensified the production of complex effluents, such as produced water from oil extraction, which requires adequate treatment for discharge into rivers and seas or reuse in industry, agriculture, and horticulture. Given the ineffectiveness of conventional treatments in removing dissolved organic compounds, such as phenols, Advanced Oxidation Processes (AOPs) emerge as a promising alternative to complement Produced Water Treatment Plants (PWTPs). This study evaluates the application of FENTON, UV, and PHOTO-FENTON processes in the degradation of organic matter in solution, based on the generation of hydroxyl radicals from the reaction of hydrogen peroxide with ferrous ions and/or UV radiation, transforming organic chains into inorganic and/or biodegradable compounds, with or without light radiation. A bench-scale reactor with UVC lamps (95W or 190W) was used, operating with 2L of phenol solution in 868.6 cm³ borosilicate tubes, aided by a 450mL/min peristaltic pump. Samples, collected at intervals of up to 60 minutes, were analyzed for absorbance and Total Organic Carbon (TOC) at the UFC Trace Laboratory. The results, compared with bibliographic references and regulatory standards, demonstrated the effectiveness of AOPs. The FENTON process achieved 50% efficiency after one hour, while PHOTO-FENTON reached 80% in just 15 minutes, using a single 95W UVC lamp. This difference highlights the positive impact of light radiation on treatment efficiency, suggesting the potential of AOPs as a viable solution for advanced treatment of petroleum effluents.

Keywords: Advanced Oxidative Processes Plant; Photocatalytic Reactor; Phenol; FENTON; UV; FOTO-FENTON.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	–	Estrutura do fenol. (a) Modelo em 2D; (b) Modelo em 3D	18
Figura 2	–	Mecanismo global proposto para a degradação de soluções aquosas altamente concentradas de fenol pela reação de FOTO-FENTON	23
Figura 3	–	Mecanismo de reação descrevendo os diferentes intermediários de fenol com base na interação do fenol com dois radicais hidroxila. (a) Geração de hidroquinona; (b) Geração de resorcinol; (c) Geração de catecol	24
Figura 4	–	Tecnologias de processo em fase homogênea de Processos de Tratamento Avançado (ATP)	28
Figura 5	–	Tecnologias de processo em fase heterogênea de Processos de Tratamento Avançado (ATP)	29
Figura 6	–	Geometria do fotoreator multitubular deslocado para tratamento fotocatalítico de água	40
Figura 7	–	Esquema da configuração experimental do reator fotocatalítico	40
Figura 8	–	Diagrama esquemático da configuração do reator fotocatalítico	41
Figura 9	–	Vista exposta do reator circular	41
Figura 10	–	Geometria de alguns modelos de reatores. (a) Reator de filme fino de queda livre em lama; (b) Reator de folha de dupla pele	42
Figura 11	–	Esquema de um microrreator planar para purificação fotocatalítica de água	42
Figura 12	–	Geometria da montagem serpentina de reatores anulares de filme fino em lama para tratamento fotocatalítico de água	43
Figura 13	–	Esquema do fotoreator microcapilar de fluxo contínuo	43
Figura 14	–	Geometria do reator anular de filme fino em lama para tratamento fotocatalítico de água	44
Figura 15	–	Representação conceitual das fibras ópticas de poli(metacrilato de metila) revestidas com TiO_2 /Poli(difluoreto de vinilideno) e os diferentes fenômenos ópticos que ocorrem durante a irradiação em aplicações fotocatalíticas	44
Figura 16	–	Esquema reacional de reatores de suspensão de partículas. (a) Em leito único; (b) Em leito duplo	45
Figura 17	–	Esquema reacional de um reator de matrizes com painéis fixos	45
Figura 18	–	O coletor solar de calha parabólica embutido construído	46
Figura 19	–	Diagrama esquemático do Fresnel linear, uma tecnologia de concentração solar	46

Figura 20	–	Esquema experimental do fotoreator com espelho côncavo	46
Figura 21	–	Diagrama esquemático do receptor central, uma tecnologia de concentração solar	47
Figura 22	–	Modelo inicial do reator fotocatalítico de bancada. (a) Somente as lâmpadas; (b) Reator com as lâmpadas	48
Figura 23	–	Processo completo de tratamento e efluentes montado	49
Figura 24	–	Visão interna do reator de bancada	49
Figura 25	–	Visão externa do processo	50
Figura 26	–	Amostras do processo FENTON antes da centrifugação. (a) Minuto 0; (b) Minuto 5; (c) Minuto 15; (d) Minuto 30; (e) Minuto 45; (f) Minuto 60	55
Figura 27	–	Amostras do processo FENTON após a centrifugação. (a) Minuto 0; (b) Minuto 5; (c) Minuto 15; (d) Minuto 30; (e) Minuto 45; (f) Minuto 60	56
Figura 28	–	Amostras do ensaio em branco (UV). (a) Minuto 0; (b) Minuto 5; (c) Minuto 15; (d) Minuto 30; (e) Minuto 45; (f) Minuto 60	58
Figura 29	–	Amostras do processo FOTO-FENTON antes da centrifugação. (a) Minuto 0; (b) Minuto 5; (c) Minuto 15; (d) Minuto 30; (e) Minuto 45; (f) Minuto 60	61
Figura 30	–	Configuração do reator de bancada para o ensaio em branco (UV). (a) 95W de potência luminosa; (b) 190W de potência luminosa	66
Figura 31	–	Processo de determinação de COT	71

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	–	A degradação de matéria orgânica durante a reação de FOTO-FENTON no primeiro ensaio	21
Gráfico 2	–	A degradação de matéria orgânica em COT (%) durante a reação de FOTO-FENTON no segundo (▲) e terceiro (■) ensaio	21
Gráfico 3	–	Aplicabilidade das lâmpadas LEDs UVA, UVB e UVC	34
Gráfico 4	–	EQEs para LEDs para o nitreto de grupo III	35
Gráfico 5	–	O efeito da irradiação UV em função do tempo contra a perda de massa de microplásticos com tratamentos UVC e UVC/H ₂ O ₂	36
Gráfico 6	–	Espectro de UV/VIS do fenol em solução	63
Gráfico 7	–	Curva de absorção do fenol em solução	64
Gráfico 8	–	Conversão do fenol no processo FENTON (UV/VÍS)	65
Gráfico 9	–	Conversão do fenol no ensaio em branco a 95W (UV/VÍS)	67
Gráfico 10	–	Conversão do fenol no ensaio em branco a 190W (UV/VÍS)	68
Gráfico 11	–	Conversão do fenol no processo FOTO-FENTON (UV/VÍS)	70
Gráfico 12	–	Conversão do fenol no processo FENTON (COT)	72
Gráfico 13	–	Conversão do fenol no processo FOTO-FENTON (COT)	74
Gráfico 14	–	Comparação da conversão do fenol nos processos FENTON e FOTO-FENTON (COT)	76
Gráfico 15	–	Diferença de eficiência na conversão da matéria orgânica entre os processos FENTON e FOTO-FENTON (COT)	76

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	–	Padrões e valores orientados das concentrações de fenol nos meios	26
Quadro 2	–	Resultados obtidos para tratamentos de FOTO-FENTON homogêneo e heterogêneo de fenol em sistemas aquosos	39
Quadro 3	–	Condições experimentais	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Compostos tóxicos encontrados nos despejos das refinarias de petróleo	17
Tabela 2	–	Concentração de fenol no solo e águas subterrâneas	27
Tabela 3	–	Condições experimentais (FENTON)	56
Tabela 4	–	Condições experimentais (Branco 95 W)	58
Tabela 5	–	Condições experimentais (Branco 190 W)	59
Tabela 6	–	Condições experimentais (FOTO-FENTON)	62
Tabela 7	–	Análises de espectrofotometria no UV/VIS para curva de calibração do fenol em solução	64
Tabela 8	–	Resultados do processo FENTON (UV/VÍS)	65
Tabela 9	–	Resultados do ensaio em branco a 95W (UV/VÍS)	67
Tabela 10	–	Resultados do ensaio em branco a 190W (UV/VÍS)	68
Tabela 11	–	Resultados do processo FOTO-FENTON (UV/VÍS)	69
Tabela 12	–	Resultados do processo FENTON (COT)	71
Tabela 13	–	Resultados do processo FOTO-FENTON (COT)	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AlGaN	Nitreto de Alumínio-Gálio
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
Bel	Bacharel
CID	Carbono Inorgânico Dissolvido
CIP	Carbono Inorgânico Particulado
CIT	Carbono Inorgânico Total
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COP	Carbono Orgânico Particulado
COT	Carbono Orgânico Total
COV	Carbono Orgânico Volátil
CT	Carbono Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
Dr	Doutor
EQE	Eficiência Quântica Externa
ERO	Espécie Reativa de Oxigênio
ETAP	Estação de Tratamento de Água Produzida
Ga	Gálio
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IARC	International Agency for Research on Cancer
In	Índio
InGaN	Nitreto de Índio-Gálio
N	Nitrogênio
NDIR	Non-Dispersive Infrared
NPOC	Non-Purgeable Organic Carbon
PMT	Photomultiplier Tube
POA	Processo Oxidativo Avançado
PORA	Processo de Oxidação-Redução Avançado
PRA	Processo de Redução Avançado

PTA	Processo de Tratamento Avançado
TOG	Teor de Óleos e Graxas
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultravioleta
WAO	Wet Air Oxidation

LISTA DE SÍMBOLOS

©	Copyright
®	Marca registrada
%	Porcentagem

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. Fenol: Sua Influência no Meio Ambiente e Meios de Tratamento.....	18
2.1.1. Métodos de Tratamento de Efluentes e Solos Contaminados.....	19
2.2. Regulamentação do Descarte de Água Produzida	25
2.3. Processos Oxidativos Avançados.....	27
2.3.1. FENTON.....	30
2.3.2. UV.....	32
2.3.3. FOTO-FENTON.....	37
2.4. Reatores Químicos e Fotoquímicos	39
3. METODOLOGIA	48
3.1. Planejamento e Montagem do Reator Fotocatalítico	48
3.2. Operação do Reator Fotocatalítico no Tratamento de Efluentes Sintéticos .	50
3.2.1. FENTON.....	53
3.2.2. Ensaio em branco (UV)	56
3.2.3. FOTO-FENTON.....	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1. Espectrofotometria UV/VIS e Como é Analisado a Amostra	63
4.1.1. FENTON.....	64
4.1.2. Ensaio em branco (UV)	66
4.1.3. FOTO-FENTON.....	69
4.2. Carbono Orgânico Total e Como é Analisado a Amostra	70
4.2.1. FENTON.....	71
4.2.2. Ensaio em branco (UV)	73
4.2.3. FOTO-FENTON.....	73
4.2.4. Visão Geral	75
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	40

1. INTRODUÇÃO

O setor petrolífero desempenha um papel crucial na economia global, com impactos significativos na América do Sul e Central. Conforme o Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2021), essas regiões representam 5,3% do consumo mundial de petróleo. Apesar de uma queda no consumo de derivados em 2020, atingindo 112,5 milhões de m³ (4,3% do total), a indústria petrolífera continua sendo uma força motriz na economia regional.

O Painel Dinâmico de Produção de Petróleo e Gás Natural (2024) revela uma tendência preocupante: a produção de água está equiparado à produção de óleo em termos gerais. Este fenômeno é particularmente evidente em campos *onshore*, especialmente em poços maduros e marginais, onde a produção média pode chegar a 95% de água e apenas 5% de óleo. Essa água produzida pode ter diversas aplicações, como reinjeção nos poços, irrigação ou descarte em rios. No entanto, com o rápido crescimento populacional e as mudanças climáticas agravantes, a escassez de água doce tornou-se um problema global crítico, principalmente em regiões subdesenvolvidas (OKI; KANAE, 2006), (SHANNON *et al.*, 2008), (IGLESIAS *et al.*, 2007). Neste contexto, o reuso de águas residuais oleosas surge como uma alternativa para melhorar a eficiência do uso de água doce.

O tratamento adequado dessas misturas óleo/água é imperativo devido a requisitos ambientais e de saúde pública. Processos convencionais de tratamento, como flotação por ar, separação por gravidade, materiais absorventes de óleo, coagulação e floculação, têm sido empregados para separar misturas de óleo/água (CHERYAN; RAJAGOPALAN, 1998), (AL-SHAMRANI; JAMES; XIAO, 2002), (RUBIO; SOUZA; SMITH, 2002), (ADEBAJO *et al.*, 2003). Contudo, esses métodos apresentam limitações significativas, especialmente no tratamento de emulsões com gotículas de óleo menores que 20 µm (CHERYAN; RAJAGOPALAN, 1998), (AHMAD; MAJID; OOI, 2011). Além disso, alguns métodos de desemulsificação, que envolvem a aplicação de campos elétricos ou adição de produtos químicos, podem resultar em alto consumo energético e na formação de compostos ainda mais tóxicos (RÍOS; PAZOS; COCA, 1998), (ICHIKAWA, 2007), (KWON *et al.*, 2012). Outro ponto crítico é que esses processos convencionais geralmente demandam longos períodos e grandes áreas para que o efluente atinja os padrões de lançamento (CASTRO *et al.*, 2015).

A composição do petróleo bruto é predominantemente de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, com menores quantidades de compostos polares (PETERS; HALLMANN;

GEORGE, 2018). A Tabela 1 apresenta os compostos tóxicos comumente encontrados nos efluentes das refinarias de petróleo (BRAILE, 1993).

Tabela 1 - Compostos tóxicos encontrados nos despejos das refinarias de petróleo

Composto	Concentração média (ppm)
Cádmio	0,04
Cromo	0,28
Cobre	0,07
Chumbo	0,23
Níquel	0,11
Fenol	154
Sulfetos (como H₂S)	24
Zinco	0,17

Fonte: BRAILE, 1993.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como uma solução promissora para enfrentar os desafios no tratamento de águas residuárias. Este estudo foca na aplicação dos POAs, especificamente os processos FENTON e FOTO-FENTON, visando a degradação da matéria orgânica, representada pelo fenol. Para esse fim, foi desenvolvido um fotoreator de bancada especializado, equipado com lâmpadas UVC de 95W ou 190W e uma bomba peristáltica para assegurar a circulação e mistura eficiente do efluente. Além disso, foram conduzidos experimentos para avaliar o impacto isolado da radiação UVC na decomposição do fenol, proporcionando uma compreensão abrangente dos mecanismos envolvidos neste processo de tratamento avançado.

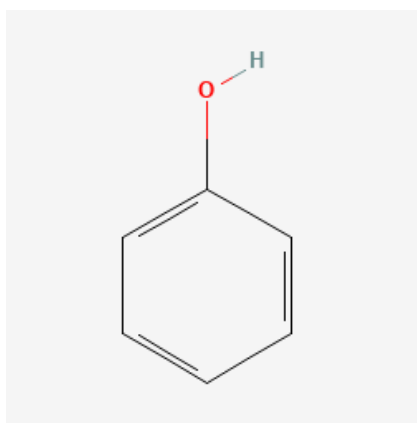
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fenol: Sua Influência no Meio Ambiente e Meios de Tratamento

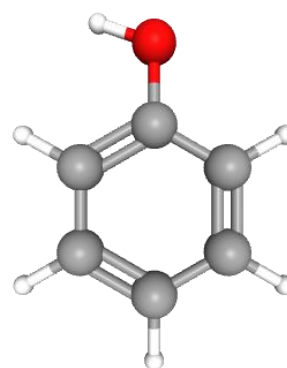
O fenol é um composto orgânico de fórmula molecular C_6H_5OH , também conhecido como carbol, ácido carbólico e hidroxibenzeno (PUBCHEM, 2024). Sua estrutura, presente na Figura 1 (a, b) consiste em um anel benzênico ligado a um grupo hidroxila, conferindo-lhe propriedades físico-químicas específicas.

Figura 1 - Estrutura do fenol

(a) Modelo em 2D



(b) Modelo em 3D



Fonte: PUBCHEM, 2024.

O fenol é um poluente comum em efluentes de indústrias de petróleo e petroquímicas (AHMARUZZAMAN et al., 2024). Sua presença em águas residuais industriais é um problema identificado desde a década de 1970, com concentrações variando de 50 a 2000 ppm.

Esse componente é classificado pela USEPA como um dos compostos mais poluentes, com efeitos deletérios sobre a saúde humana e os ecossistemas (VALDÉS et al., 2015). Sua toxicidade se manifesta de várias formas:

- Inalação: Pode causar irritação respiratória, dores de cabeça e ardor nos olhos (AHMARUZZAMAN et al., 2024);
- Contato cutâneo: Pode resultar em queimaduras graves na pele e afetar órgãos internos (AHMARUZZAMAN et al., 2024);
- Ingestão: Pode provocar queimaduras internas severas e ser fatal (AHMARUZZAMAN et al., 2024).

Além disso, o fenol pode reduzir a fertilidade, diminuir a sobrevivência da prole e suprimir o desenvolvimento (AHMARUZZAMAN *et al.*, 2024). Sua persistência no ambiente e potencial de transformação em compostos mais tóxicos durante o tratamento de água aumentam sua periculosidade (AHMARUZZAMAN *et al.*, 2024).

2.1.1. Métodos de Tratamento de Efluentes e Solos Contaminados

O tratamento e eliminação do fenol da água é um tema de grande relevância na Engenharia Química, sendo objeto de estudo de diversos pesquisadores. Md. Ahmaruzzaman *et al.* (2024) apresentam uma revisão abrangente dos métodos utilizados para esse fim, englobando técnicas físicas, químicas e biológicas.

Entre os métodos físicos convencionais, destacam-se a destilação e a separação por membrana. A destilação baseia-se na evaporação e condensação dos componentes voláteis, enquanto técnicas como ultrafiltração e osmose reversa utilizam membranas semipermeáveis para reter os compostos fenólicos, permitindo apenas a passagem das moléculas de água (AHMARUZZAMAN *et al.*, 2024). Embora eficientes para altas concentrações de fenol, esses métodos apresentam alto consumo energético.

A adsorção é um dos métodos mais amplamente utilizados devido à sua alta eficiência e versatilidade. Esta técnica emprega materiais porosos como carvão ativado, zeólitas e argilas para remover fenóis da água. A eficácia do processo depende do tipo de adsorvente e das condições operacionais (AHMARUZZAMAN *et al.*, 2024). Os autores Gonzalez-Olmos *et al.* (2012) destaca o uso de compósitos à base de zeólitas, aluminossilicatos microporosos que podem ser modificados para aumentar sua capacidade de adsorção. Por exemplo, zeólitas trocadas com ferro demonstraram alta eficiência na remoção de fenol em processos FENTON.

Banat *et al.* (2000) aborda o uso de compósitos à base de argila, como montmorilonita e bentonita, que são adsorventes de baixo custo para fenóis. Estas argilas podem ser modificadas para melhorar sua capacidade de adsorção, como exemplificado pela bentonita modificada com surfactantes, que apresentou alta capacidade de remoção de fenol.

Outro material promissor é o biochar, um material carbonáceo produzido por pirólise de biomassa. Conforme descrito por Md. Ahmaruzzaman *et al.* (2024), o *biochar* possui alta área superficial e grupos funcionais que favorecem a adsorção de fenóis, podendo ser modificado para aumentar sua eficiência.

Os processos biológicos também são capazes de remover compostos fenólicos menos tóxicos de efluentes utilizando microrganismos. Estes processos podem ser aeróbios ou

anaeróbios e, embora sejam de baixo custo, são sensíveis às condições ambientais e à concentração de fenol (AHMARUZZAMAN *et al.*, 2024).

Além dos métodos físicos e biológicos, existem processos químicos capazes de realizar esse tratamento. Entre eles, destacam-se a *Wet Air Oxidation* (WAO) e a oxidação eletroquímica. A WAO utiliza oxigênio a alta temperatura e pressão para oxidar fenóis, enquanto a oxidação eletroquímica emprega eletrodos para gerar espécies oxidantes *in situ* (AHMARUZZAMAN *et al.*, 2024).

Se destacam como um dos melhores processos químicos para esse fim os POAs, eles têm sido estudados há algumas décadas. Estes processos envolvem reações fortes capazes de mineralizar os fenóis em CO₂ e água (AHMARUZZAMAN *et al.*, 2024), apresentando alta eficiência. No entanto, sua aplicação industrial ainda é limitada devido ao alto custo de construção e manutenção dos reatores.

O exemplo a ser estudado de POA é apresentado no artigo de Araña *et al.* (2001), que trata da degradação do fenol em solução de 1000 a 5000 mgC/L pelo método FOTO-FENTON. O estudo, realizado em um período de até 5 horas de reação, otimizou as condições experimentais considerando as espécies intermediárias, alcançando uma redução de Carbono Orgânico Total (COT) de aproximadamente 100% (ARAÑA *et al.*, 2001).

Esse estudo experimental focou-se em três ensaios distintos, variando as condições de tratamento para a degradação de matéria orgânica, o fenol, em solução aquosa através do processo FOTO-FENTON. Cada ensaio foi designado como fenol-a, fenol-b e fenol-c, respectivamente (ARAÑA *et al.*, 2001).

No primeiro ensaio (fenol-a), utilizou-se uma solução teste com alta concentração de fenol, 5000 mgC/L, em conjunto com 20 ppm de Fe²⁺ como catalisador e 6000 ppm de H₂O₂ como agente oxidante. O peróxido de hidrogênio foi adicionado em três doses iguais ao longo do processo (ARAÑA *et al.*, 2001).

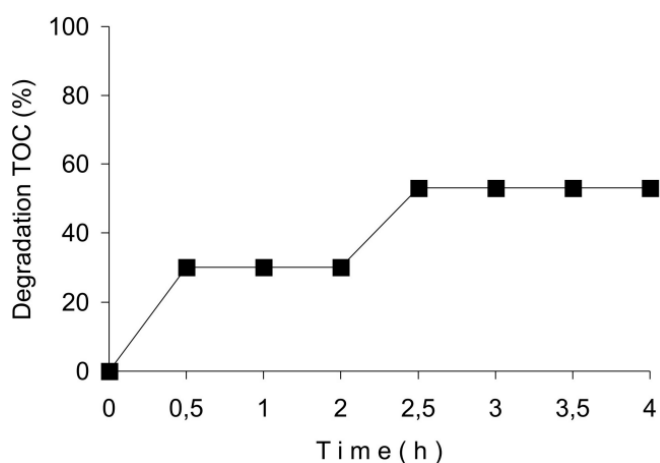
O segundo ensaio (fenol-b) empregou uma solução menos concentrada, contendo 1000 mgC/L de fenol, 30 ppm de Fe²⁺ e 2500 ppm de H₂O₂. Neste caso, tanto o catalisador quanto o agente oxidante foram adicionados em duas etapas. Uma característica distintiva deste ensaio foi a inclusão de uma etapa de filtragem em diferentes momentos do processo: aos 30 minutos, 1 hora e 2 horas (ARAÑA *et al.*, 2001).

O terceiro ensaio (fenol-c) manteve a concentração de fenol em 1000 mgC/L, mas aumentou a quantidade de Fe²⁺ para 50 ppm e de H₂O₂ para 4000 ppm. A adição do catalisador foi realizada em duas etapas, enquanto o peróxido de hidrogênio foi dividido em três doses.

Diferente do ensaio anterior foi realizada apenas uma filtragem, após 3 horas de processo (ARAÑA *et al.*, 2001).

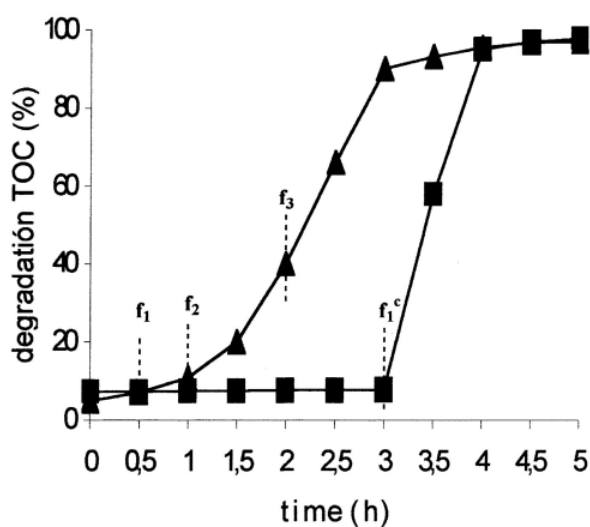
Os Gráficos 1 e 2 ilustram a redução de COT ao longo do tempo para os três ensaios realizados, fornecendo uma análise crucial para avaliar o desempenho das reações de degradação do fenol.

Gráfico 1 – A degradação de matéria orgânica durante a reação de FOTO-FENTON no primeiro ensaio



Fonte: ARAÑA *et al.*, 2001.

Gráfico 2 – A degradação de matéria orgânica em COT (%) durante a reação de FOTO-FENTON no segundo (▲) e terceiro (■) ensaio



Fonte: ARAÑA *et al.*, 2001.

No primeiro ensaio (fenol-a), observou-se um padrão interessante na redução de COT. Com a adição de peróxido de hidrogênio nos tempos 0 e 2 horas, houve um aumento significativo na redução de COT, seguido por uma rápida estabilização. Este comportamento sugere uma reação de cinética rápida. No entanto, a eficiência máxima de degradação de matéria orgânica neste ensaio foi limitada a aproximadamente 50% (ARAÑA *et al.*, 2001).

Uma análise comparativa dos resultados dos ensaios fenol-b e fenol-c revelam *insights* importantes sobre o papel da filtração e da dosagem dos reagentes na eficiência do processo. No caso do fenol-b, a estratégia de dosagem dos reagentes em intervalos curtos, combinada com três etapas de filtração, resultou em uma curva de degradação crescente e consistente.

Em contraste, o ensaio fenol-c, que se estendeu por um período mais longo de 6 horas, apresentou um perfil de degradação menos uniforme. A dosagem inicial dos reagentes aparentemente foi insuficiente para atingir a energia de ativação necessária para iniciar efetivamente a reação primária. Como resultado, a degradação significativa só foi observada após a etapa de filtração realizada na terceira hora do processo. A partir deste ponto, notou-se um aumento acentuado na eficiência da degradação.

É importante ressaltar que, apesar das diferenças nos perfis de degradação, tanto o ensaio fenol-b quanto o fenol-c alcançaram uma taxa de degradação de aproximadamente 90-95%, conforme indicado pelas medições de COT. No entanto, observou-se que o processo de degradação tende a desacelerar após atingir este nível de eficiência. Este fenômeno pode ser atribuído à presença persistente de polímeros dissolvidos na solução, que não foram completamente removidos mesmo após sucessivas filtrações (ARAÑA *et al.*, 2001).

Um aspecto notável observado nos experimentos foi a ocorrência de uma degradação inicial ($t = 0$), antes mesmo da irradiação da amostra. Isso evidencia o efeito da reação de FENTON como uma etapa preliminar no processo de degradação de matéria orgânica (ARAÑA *et al.*, 2001).

Estes resultados destacam a importância crítica do ajuste fino dos parâmetros operacionais no processo FOTO-FENTON, incluindo a concentração e a dosagem dos reagentes, bem como a frequência e o momento das etapas de filtração. A otimização destes fatores pode levar a uma melhoria significativa na eficiência global do processo de degradação do fenol em soluções aquosas, superando as limitações observadas no primeiro ensaio e maximizando a eficácia dos tratamentos subsequentes.

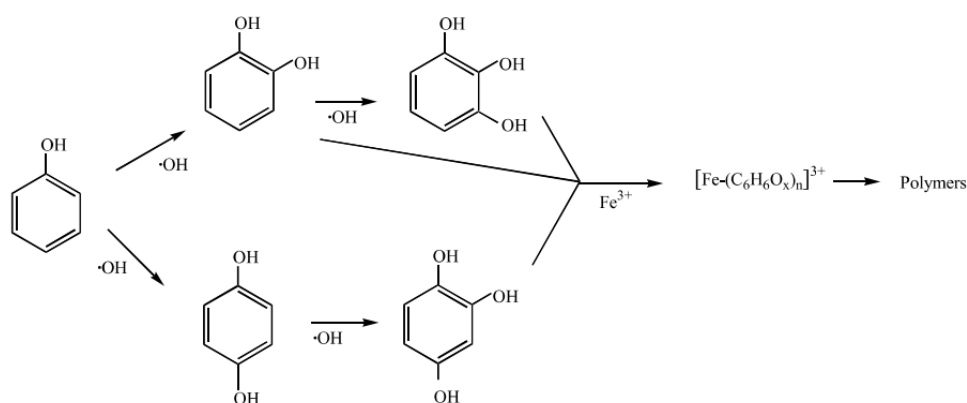
A mineralização completa do fenol através do processo FOTO-FENTON é um processo altamente complexo, envolvendo múltiplas etapas e a formação de diversas espécies intermediárias. Araña *et al.* (2001) destaca que as condições experimentais ótimas para a

degradação desses intermediários podem variar, o que explica a dificuldade frequentemente encontrada em alcançar a eliminação completa de COT em muitos casos.

Valdés *et al.* (2015), baseando-se na literatura existente, identifica três principais intermediários produzidos durante a oxidação do fenol: catecol, resorcinol e hidroquinona. Entre estes, hidroquinona e catecol são geralmente os mais abundantes, seguidos por resorcinol. Além disso, outras espécies radicalares, como o radical superóxido, também demonstram capacidade de oxidar diversos compostos aromáticos, incluindo o fenol (VALDÉS *et al.*, 2015).

Com base nos resultados experimentais, Araña *et al.* (2001) propõe um mecanismo global para a conversão do fenol em altas concentrações através da reação de FOTO-FENTON, ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Mecanismo global proposto para a degradação de soluções aquosas altamente concentradas de fenol pela reação de FOTO-FENTON



Fonte: ARAÑA *et al.*, 2001.

Okamoto *et al.* (1985^b) detalha que o processo de conversão do fenol via reação de FOTO-FENTON inicia-se com a formação de catecol e hidroquinona. Estes intermediários foram identificados por espectroscopia de infravermelho quando presentes em altas concentrações. O catecol, por sua vez, pode ser posteriormente degradado em pirogalol e 1,2,4-benzenetriol, compostos que foram propostos como intermediários em estudos sobre degradação fotocatalítica de fenol utilizando TiO_2 (OKAMOTO *et al.*, 1985^a), (OKAMOTO *et al.*, 1985^b).

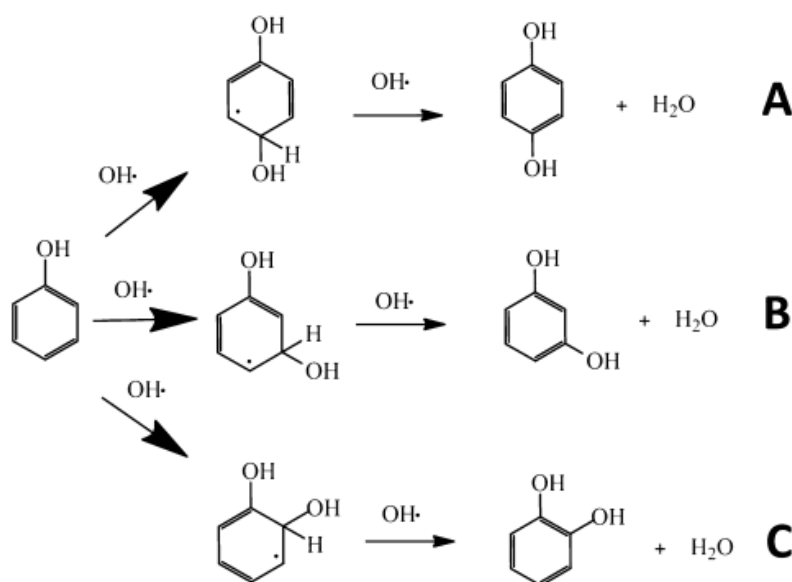
Araña *et al.* (2001) observa um fenômeno importante: tanto o catecol quanto o pirogalol podem reagir com Fe^{3+} , formando complexos. Esta complexação resulta em uma diminuição da concentração livre de Fe^{3+} , o que consequentemente reduz a atividade da reação de FOTO-

FENTON. Em condições de alta concentração de catecol e pirogallol, existe a possibilidade de formação de polímeros semelhantes a taninos.

Os estudos conduzidos por Valdés *et al.* (2015) oferecem uma compreensão detalhada dos mecanismos de reação propostos para explicar a oxidação do fenol mediada por radicais H_2O_2 e OH . Estes mecanismos são fundamentais para entender o processo de conversão do fenol no tratamento FOTO-FENTON.

A oxidação do fenol por radicais OH pode ocorrer através de três mecanismos de reação distintos, como ilustrado na Figura 3 (a, b, c).

Figura 3 - Mecanismo de reação descrevendo os diferentes intermediários de fenol com base na interação do fenol com dois radicais hidroxila. (a) Geração de hidroquinona; (b) Geração de resorcinol; (c) Geração de catecol



Fonte: VALDÉS *et al.*, 2015.

Cada mecanismo consiste em uma reação de duas etapas (VALDÉS *et al.*, 2015):

1. Adição de um radical OH a um dos carbonos nas posições orto, meta ou para do fenol. Esta adição resulta na deslocalização de um elétron no anel aromático, gerando um intermediário adutor;
2. Abstração de hidrogênio (H-abst) na mesma posição da adição anterior, levando à formação de uma molécula de água e o derivado fenólico correspondente.

Além destes intermediários principais, análises por *High Performance Liquid Chromatography (HPLC)* e *Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)* detectaram traços de outros compostos, incluindo ácidos malônico, málico, pirúvico e acético, indicando a complexidade do processo de degradação (VALDÉS *et al.*, 2015).

É importante notar que, até recentemente, a etapa de adição do radical hidroxila ao fenol tinha sido pouco estudada em nível teórico. WU *et al.* (2012) abordaram esta lacuna, investigando a adição do $\cdot\text{OH}$ na fase gasosa em quatro posições possíveis no anel de fenol: ipso, orto, meta e para. Seus resultados indicaram que a adição no carbono orto é termodinamicamente favorável, resultando em uma produção geral de 96 a 99% do total de produtos adutores na reação.

Estes achados são cruciais para a compreensão do mecanismo de conversão do fenol no processo FOTO-FENTON. Eles não apenas elucidam as vias de formação dos principais intermediários, mas também informa sobre a preferência termodinâmica na formação destes compostos.

2.2. Regulamentação do Descarte de Água Produzida

No contexto brasileiro, a gestão e o controle do descarte de efluentes industriais, bem como a presença de compostos químicos em corpos hídricos, são regulamentados por um conjunto de resoluções estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Estas diretrizes nacionais são complementadas por legislações estaduais específicas, que definem parâmetros adicionais a serem observados. A Quadro 1 apresenta uma compilação dos padrões e valores orientadores para as concentrações de fenol em diversos meios de contato humano, incluindo solo, águas doces e águas salinas.

Quadro 1 - Padrões e valores orientados das concentrações de fenol nos meios

Meio	Concentração		Comentário	Referência
Solo	0,20	mg/Kg	Valor de Prevenção	CONAMA 420/2009
	5	mg/Kg	Valor de Investigação: cenário agrícola (Área de Proteção Máxima)	
	0	mg/Kg	Valor de Investigação: cenário residencial	
	15	mg/Kg	Valor de Investigação: cenário industrial	
Água Subterrânea	140	µg/L	Valor de Investigação	CONAMA 420/2009
Água Subterrânea	3	µg/L	Valor Máximo Permitido (consumo humano)	CONAMA 396/2008
	2	µg/L	Valor Máximo Permitido (dessedentação de animais)	
	2	µg/L	Valor Máximo Permitido (recreação)	
Águas Doces	0,003	ppm	Valor Máximo (classe 1 e 2)	CONAMA 357/2005
	0,1	ppm	Valor Máximo (classe 3)	
	Até 1	ppm	Valor Máximo (classe 4)	
Águas Salinas	60	µg/L	Valor Máximo (classe 1 e 2)	CONAMA 357/2005
Águas Salobras	0,003	ppm	Valor Máximo (classe 1 e 2)	CONAMA 357/2005
Efluentes	0,5	ppm	Valor Máximo (Padrão de lançamento)	CONAMA 430/2011

Fonte: *Phenol*, 2008.

A Resolução CONAMA nº 430/2011 estabelece os padrões para o lançamento de efluentes em corpos d'água, complementando e alterando a Resolução nº 357/2005 do mesmo órgão regulamentador. Esta resolução estabelece diretrizes para a gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, visando a proteção da qualidade das águas e a saúde pública. Em seus parâmetros principais há o controle do Teor de Óleos e Graxas (TOG) mineral de até 20 ppm, com a especificação de fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina) de 0,5 ppm. Este valor serve como um importante parâmetro de referência para avaliar a eficácia dos métodos de degradação de matéria orgânica a ser aplicado no artigo.

Para operações offshore de petróleo e gás, a Resolução CONAMA nº 393/2007 é aplicável, estabelecendo padrões de descarte de Óleos e Graxas, com um limite diário de até 42

ppm e um limite máximo mensal de concentração, calculado pela média aritmética simples, de até 29 ppm. Embora esta resolução não especifique um limite para fenóis, ela requer o monitoramento semestral de compostos fenólicos nas águas produzidas descartadas de plataformas marítimas. Este requisito ressalta a importância do controle desses compostos no contexto da indústria petrolífera, responsável pela maior parte da produção de óleo do Brasil.

Adicionalmente, a Resolução CONAMA nº 420/2009, embora focada principalmente na qualidade do solo, também fornece diretrizes relevantes para águas subterrâneas. Esta resolução estabelece valores orientadores para a presença de fenol, como é possível observar na Tabela 2, está presente os valores de prevenção e investigação para regulamentar a industrial nacional.

Tabela 2 - Concentração de fenol no solo e águas subterrâneas

Valor de Prevenção	Valor de Investigação para uso agrícola	Valor de Investigação para uso residencial	Valor de Investigação para uso industrial	Valor de Investigação para águas subterrâneas
(mg/Kg de peso seco)				(mg/Kg de peso seco)
0,20	5,00	10,00	15,00	0,14

Fonte: CONAMA, 2009.

Estas regulamentações fornecem um contexto importante para o trabalho, estabelecendo os limites legais e as diretrizes de monitoramento que devem ser considerados no desenvolvimento de atuais e novas tecnologias de tratamento de água, como a aplicação dos Processos Oxidativos Avançados.

2.3. Processos Oxidativos Avançados

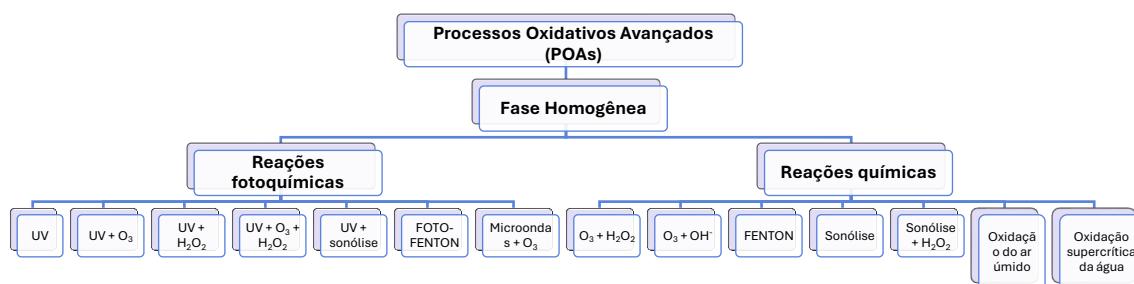
Os POAs, fazem parte dos Processos de Tratamento Avançados (PTAs), que assim como os Processos de Redução Avançados (PRAs) e os Processos de Oxidação-Redução Avançados (PORAs) correspondem a técnicas capazes de degradar matéria de composições mais complexas e específicas. Essa classe engloba todas as operações unitárias que não demonstram eficácia nos princípios mecânicos e biológicos, como coagulação, floculação-precipitação, extração, filtração, troca iônica, absorção, eletroflotação, métodos biológicos, bioeletroquímicos, entre outros (CAPODAGLIO, 2020). Esses diversos métodos reativos afetam não apenas a cinética das reações, mas também os mecanismos de reação e a formação dos produtos.

Os POAs têm sido estudados desde a década de 1980 como uma forma de desinfecção de água potável, inicialmente utilizando o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) como agente. Posteriormente, os testes iniciais de aplicação foram estendidos à geração do radical sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$). No entanto, este processo mostrou-se ineficaz no contexto da desinfecção da água devido à curta meia-vida desses radicais, limitando o tempo necessário para a desinfecção devido às concentrações extremamente baixas de radicais (DENG; ZHAO, 2015).

Atualmente, os estudos dos Processos Oxidativos Avançados evoluíram em grande escala, isso é evidente a grande quantidade de informações disponíveis e métodos novos sendo desenvolvidos. Assim, o radical hidroxila continua sendo o principal agente oxidante na maioria desses processos. No entanto, outras Espécies Reativas de Oxigênio (EROs) também desempenham papéis importantes nos POAs. Entre essas espécies, podemos citar o oxigênio singlete, o superóxido, e radicais derivados de persulfato, carbonato ou nitrato. Além disso, outros constituintes inorgânicos dissolvidos e elétrons solvatados podem estar presentes e influenciar significativamente o processo (HÜBNER *et al.*, 2024).

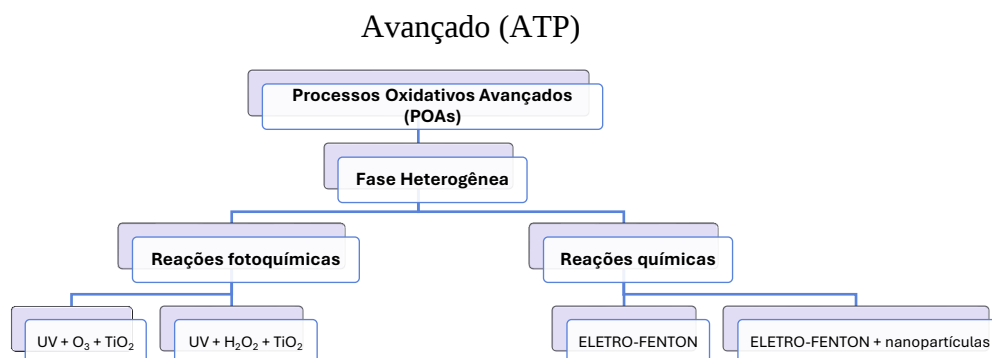
Como é possível visualizar nas Figuras 4 e 5 é possível dividir os POAs em suas fases, sendo elas homogênea e heterogênea. Os Processos Oxidativos Avançados envolvem reações em fase aquosa, nas quais o protagonista é a geração de um radical altamente reativo, como a hidroxila ($\cdot\text{OH}$), utilizando compostos químicos como o H_2O_2 em um meio de ativação, que pode incluir fotólise ultravioleta, oxidação eletroquímica, processos sonoquímicos, microondas, entre outros (CAPODAGLIO, 2020). Além disso, pode haver a atuação de catalisadores como Fe^{2+} e TiO_2 .

Figura 4 - Tecnologias de processo em fase homogênea de Processos de Tratamento Avançado (ATP)



Fonte: CAPODAGLIO, 2020 (Adaptado).

Figura 5 - Tecnologias de processo em fase heterogênea de Processos de Tratamento



Fonte: CAPODAGLIO, 2020 (Adaptado).

Sua versatilidade permite sua utilização em diversos contextos, como no tratamento de água potável, águas residuais, processos de reúso de água, tratamento de salmoura e chorume, além da remediação de águas subterrâneas. A principal função dos POAs nestes tratamentos é a degradação de contaminantes orgânicos. No entanto, sua eficácia se estende também à redução de matéria orgânica natural, à desinfecção e ao pré-tratamento para otimizar processos subsequentes (HÜBNER *et al.*, 2024). Quando combinados com outros métodos de tratamento, esses processos resultam em compostos menos tóxicos ou não tóxicos, possibilitando o descarte seguro e até mesmo o reúso em algumas atividades (DENG; ZHAO, 2015). Esta multiplicidade de funções torna os POAs uma tecnologia extremamente valiosa no campo do tratamento de águas.

No âmbito industrial, os POAs têm demonstrado particular eficácia no tratamento de efluentes. Seu potencial de descontaminação se manifesta na capacidade de decompor tanto componentes orgânicos quanto inorgânicos presentes nas águas residuais. Uma característica notável dos POAs é sua sinergia com outros métodos de tratamento. Quando integrados em sistemas de tratamento multietapas, esses processos promovem a transformação de compostos tóxicos em substâncias menos nocivas ou até mesmo inofensivas (HÜBNER *et al.*, 2024).

Entre os Processos Oxidativos Avançados implementados em escala industrial, destacam-se principalmente aqueles baseados em ozônio e radiação ultravioleta (UV). Estes métodos têm uma longa história de aplicação no tratamento de água potável, demonstrando sua eficácia e confiabilidade ao longo do tempo. Além destes, os processos baseados na reação de FENTON têm ganhado ampla aceitação no tratamento de efluentes industriais, devido à sua eficiência na degradação de compostos recalcitrantes. Os POAs baseados em ozônio e UV não só são os mais amplamente aplicados, mas também geralmente apresentam as maiores eficiências energéticas entre os diversos tipos de POAs. Esta característica os torna

particularmente atrativos do ponto de vista econômico e ambiental, especialmente em aplicações de larga escala (HÜBNER *et al.*, 2024).

Entretanto, é importante notar que mesmo os POAs considerados menos eficientes em termos energéticos podem oferecer soluções adequadas para aplicações específicas. Estes incluem a remediação de águas subterrâneas, o tratamento de efluentes industriais complexos, a degradação de contaminantes altamente recalcitrantes e aplicações descentralizadas de tratamento de água, envolvendo pequenos volumes de água (HÜBNER *et al.*, 2024).

A oxidação catalítica representa uma categoria importante dentro dos POAs, caracterizada pelo uso de catalisadores para potencializar a geração de espécies reativas. Esta abordagem pode ser dividida em dois tipos principais: catálise homogênea e heterogênea (HÜBNER *et al.*, 2024).

Nos sistemas catalíticos, diversos compostos podem atuar como precursores de radicais, incluindo peróxido de hidrogênio (H_2O_2), percarbonato de sódio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$), peroxidissulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) e monocloramina (NH_2Cl). Além disso, os catalisadores podem aumentar a eficiência de formação de radicais a partir de oxidantes como o ozônio (HÜBNER *et al.*, 2024).

2.3.1. FENTON

A reação de FENTON, descoberta por H.J.H FENTON em 1894, tem mais de um século de história e continua sendo um dos Processos Oxidativos Avançados mais relevantes. Este processo se baseia na geração de espécies altamente oxidativas ($\cdot\text{OH}$ e $\text{HO}\cdot$), principalmente radicais hidroxila e ferro tetravalente (F_2O^{2+} e Fe^{3+}), através da reação entre peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons ferrosos (Fe(II)) (LIN *et al.*, 2025). O mecanismo geral do processo está expresso nas Equações 1, 2 e 3 (MUKHERJEE *et al.*, 2023), (ZHANG; LIU, 2024).



Desde a década de 1960, o processo FENTON tem se destacado no tratamento de águas residuais, especialmente na degradação de contaminantes persistentes. Sua aplicabilidade abrange uma ampla gama de poluentes, incluindo corantes industriais, produtos farmacêuticos

e desreguladores endócrinos. Esta versatilidade, aliada à sua potente capacidade oxidativa, consolidou a reação de FENTON como uma ferramenta valiosa em diversos processos químicos e biológicos (LIN *et al.*, 2025).

Inicialmente, dois mecanismos principais foram propostos para explicar a transferência de elétrons nesta reação, o mecanismo da esfera externa e o mecanismo de ligação.

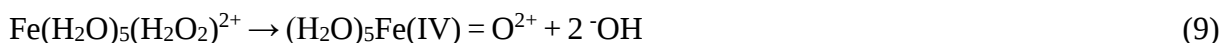
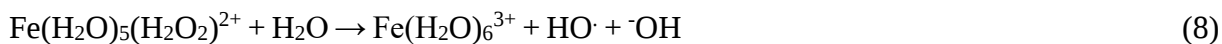
O mecanismo da esfera externa sugeria que o Fe(II) reagia com H₂O₂ formando inicialmente H₂O₂^{•-}, Equação 4, que subsequentemente se decompunha para gerar HO[•], Equação 5 (GOLDSTEIN; MEYERSTEIN; CZAPSKI, 1993). No entanto, estudos comparativos entre constantes de taxa experimentais e calculadas demonstraram que a geração de HO[•] por este mecanismo é improvável no processo de FENTON (LIN *et al.*, 2025).



Atualmente, o mecanismo de ligação é amplamente aceito como o processo predominante na reação de Fe(II) com H₂O₂. Neste mecanismo, a primeira etapa envolve a formação de um complexo intermediário: Fe(H₂O)₅(H₂O₂)²⁺ (k = 1,8 · 10⁻² l.mol⁻¹.sec⁻¹), Equação 6 (SYCHEV; ISAK, 1995). Além disso, dependendo do pH da solução, pode ocorrer a formação de Fe(H₂O)₅(O₂H)⁺, Equação 7 (GOLDSTEIN; MEYERSTEIN; CZAPSKI, 1993).



O complexo Fe(H₂O)₅(H₂O₂)²⁺ pode seguir dois caminhos de dissociação. O primeiro caminho é através da transferência de um elétron, resultando na formação de HO[•] (k = 2,8 · 10³ l.mol⁻¹.sec⁻¹), Equação 8 (SYCHEV; ISAK, 1995). Já a outra maneira se dá pela transferência de dois elétrons, levando à formação de Fe(IV) (k = 3 · 10⁵ l.mol⁻¹.sec⁻¹), Equação 9 (SYCHEV; ISAK, 1995). Nisso, a prevalência de ocorrer de alguma das duas maneiras se dá dependente do pH da solução e as condições específicas do meio reacional, como também a presença de agentes quelantes. Um estudo significativo conduzido por Wiegand *et al.* (2017) forneceu as primeiras evidências cinéticas da existência do complexo Fe(H₂O)₅(H₂O₂)²⁺ no processo de FENTON. Esta pesquisa também indicou que a geração de HO[•] é favorecida na faixa de pH entre 1 e 4 (LIN *et al.*, 2025).



O apelo da reação de FENTON reside não apenas em sua eficácia, mas também em sua praticidade operacional. Os reagentes principais, íons ferrosos (Fe(II)) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), para algumas aplicações de tratamento de água podem ser considerados economicamente viáveis. Além disso, os produtos finais da reação, íons férricos (Fe(III)), água e outros compostos inorgânicos, em sua maioria apresentam baixo impacto ambiental. Um benefício adicional é a capacidade do Fe(III) gerado de promover a remoção de contaminantes por meio de processos de absorção e coagulação, já que esse processo é constituído de reações em cadeia (LIN *et al.*, 2025).

Em contraste com suas numerosas vantagens, a aplicação da reação de FENTON tradicional enfrenta alguns desafios operacionais significativos. A necessidade de um pH ácido (entre 2,8 e 3,0) para máxima atividade catalítica limita sua aplicabilidade em condições próximas à neutralidade (pH = 7). Além disso, o excesso de Fe(II) pode atuar como sequestrador de radicais livres, reduzindo a eficiência do processo. Por fim, a geração de lodo férrico ao final do tratamento representa um desafio adicional, demandando processos de separação e descarte adequados para evitar potenciais problemas ambientais (HÜBNER *et al.*, 2024).

Entre os sistemas de oxidação catalítica, o processo FENTON destaca-se como o mais extensivamente estudado e aplicado no meio acadêmico. Sua eficácia na degradação de uma ampla gama de contaminantes orgânicos o estabeleceu como método preferencial para o tratamento de efluentes industriais complexos.

2.3.2. UV

Enquanto a aplicação da radiação luminosa visível (400-700 nm) na degradação de compostos orgânicos é frequentemente estudada em conjunto com outros reagentes, como o dióxido de titânio (TiO₂), este trabalho foca na utilização da radiação no espectro ultravioleta (UVA, UVB e UVC), aplicável nos processos UV/H₂O₂ e FOTO-FENTON. Estes processos empregam a radiação como catalisador ou promotor da reação, aumentando significativamente a eficiência do processo fotocatalítico. Contudo, é crucial destacar que a literatura científica ainda apresenta uma lacuna considerável no que concerne a estudos dedicados exclusivamente ao papel da radiação luminosa como agente principal na degradação de compostos orgânicos

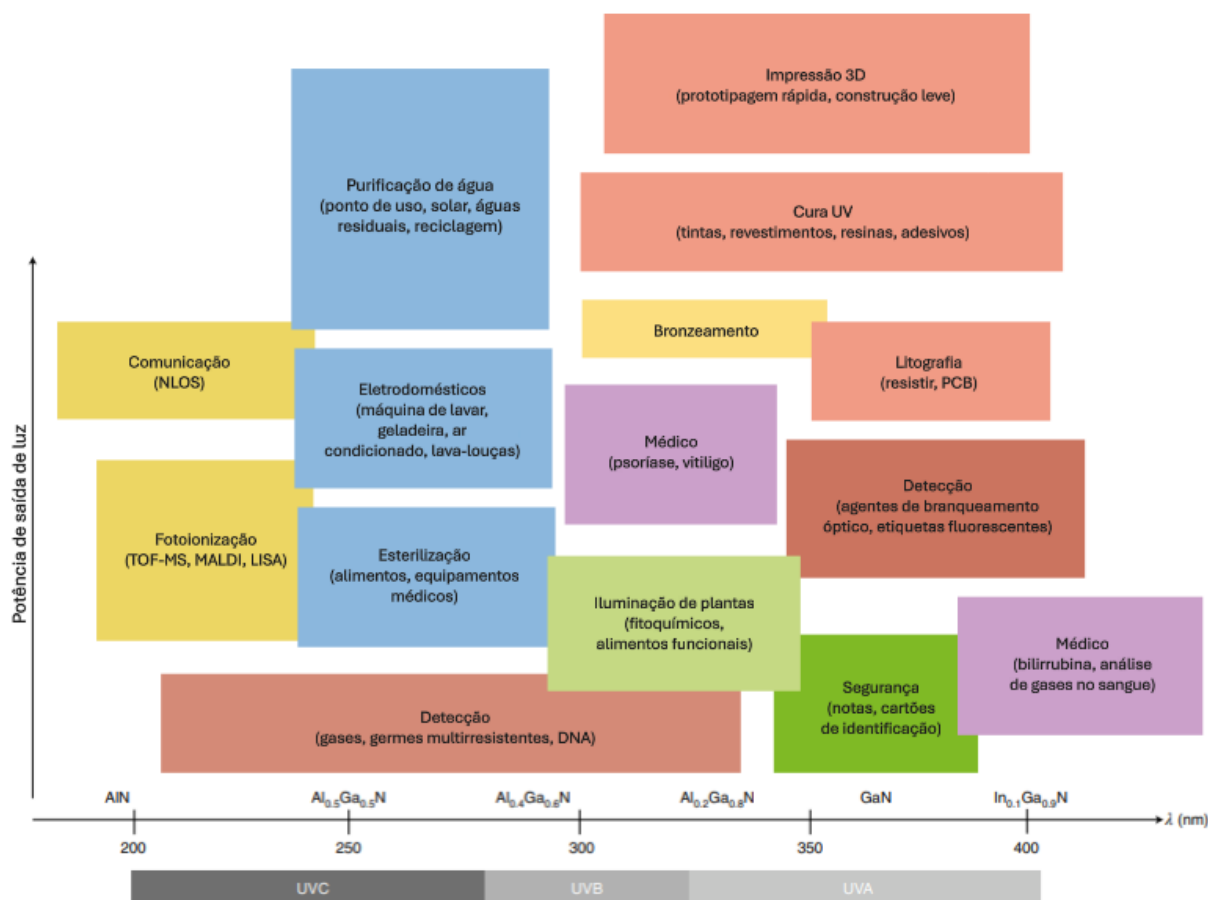
complexos, evidenciando a relevância e o caráter inovador desta pesquisa no campo dos Processos Oxidativos Avançados.

O sucesso da fotocatalise de luz visível reside na capacidade de usar um catalisador que coleta energia fotônica para desencadear uma transformação orgânica usando uma configuração simples sob condições de reação suaves (GOTI *et al.*, 2024).

É fundamental compreender que as características de desempenho dos LEDs UV, frequentemente utilizados como fonte de radiação em processos fotocatalíticos, dependem fortemente do seu comprimento de onda de emissão. Os efeitos da luz UV em materiais e organismos variam consideravelmente de acordo com o comprimento de onda específico. Por esta razão, a radiação UV é convencionalmente dividida em três bandas espectrais distintas (KNEISSL *et al.*, 2019), (EASTON *et al.*, 2023). O Gráfico 3 mostra as inúmeras aplicações importantes dos LEDs UV.

- UVA (400 nm - 320 nm): Esta faixa é a menos energética das três e é frequentemente utilizada em aplicações como a cura de polímeros e tratamentos estéticos;
- UVB (320 nm - 280 nm): Ocupando uma posição intermediária em termos de energia, a radiação UVB tem aplicações importantes na indústria e na agricultura;
- UVC (280 nm - 100 nm): Esta é a faixa mais energética e, conseqüentemente, a mais eficaz na desinfecção e esterilização.

Gráfico 3 - Aplicabilidade das lâmpadas LEDs UVA, UVB e UVC



Fonte: KNEISSL *et al.*, 2019 (Adaptado).

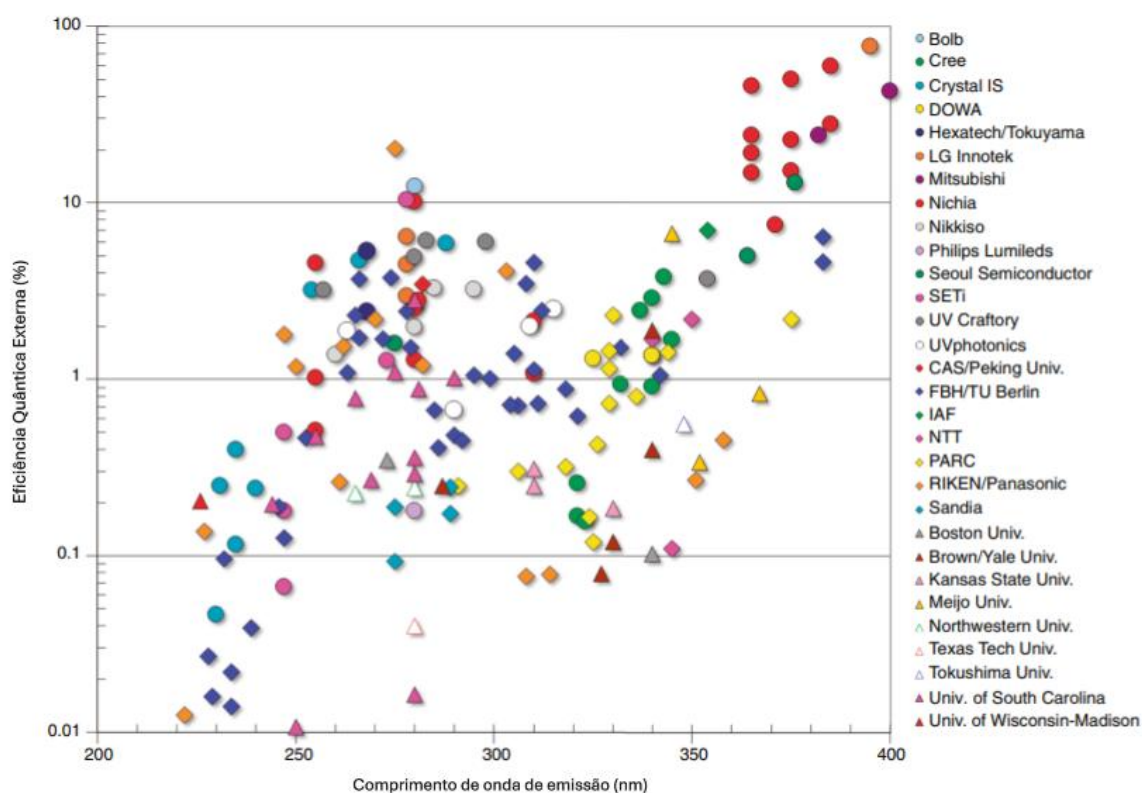
As aplicações da radiação UV são vastas e diversificadas. Na indústria química, a luz UV é frequentemente empregada para iniciar reações químicas, como processos de polimerização durante a cura UV. Estes processos ocorrem tipicamente nas bandas espectrais UVA e UVB, onde a energia dos fótons é suficiente para excitar moléculas foto-iniciadoras (KNEISSL *et al.*, 2019). Estas moléculas, uma vez excitadas, formam radicais livres que, por sua vez, iniciam a polimerização de monômeros e oligômeros. Este processo é amplamente utilizado na produção de revestimentos, adesivos e tintas de secagem rápida.

Além das aplicações industriais, a radiação UV também desempenha um papel importante em processos biológicos. Estudos recentes têm demonstrado que a luz UVB, em particular, pode desencadear a produção de metabólitos secundários em plantas. Estes compostos têm demonstrado benefícios significativos para a saúde humana, incluindo a redução do risco de doenças cardiovasculares e câncer (KNEISSL *et al.*, 2019). Esta descoberta abre novas possibilidades para a agricultura e a indústria alimentícia, pois a iluminação controlada com luz UVB em ambientes como estufas ou fazendas verticais pode ser utilizada como uma

ferramenta para aumentar naturalmente a concentração de metabólitos secundários em plantas. Isso resulta na produção de frutas e vegetais não apenas mais saudáveis, mas também com sabor aprimorado.

A evolução tecnológica dos LEDs UV ao longo das últimas duas décadas tem sido notável, como evidenciado pela compilação das Eficiências Quânticas Externas (EQEs) apresentada na Gráfico 4 (KNEISSL *et al.*, 2019). Esta análise histórica revela tendências significativas no desenvolvimento destes dispositivos, cruciais para diversas aplicações, incluindo o tratamento de efluentes por meio de Processos Oxidativos Avançados.

Gráfico 4 - EQEs para LEDs para o nitreto de grupo III



Fonte: KNEISSL *et al.*, 2019 (Adaptado).

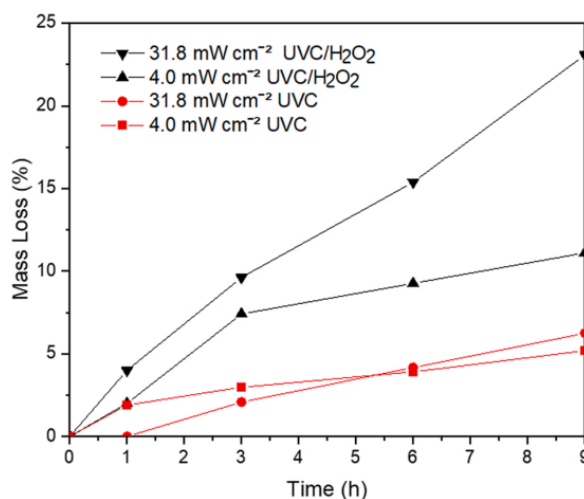
Um aspecto particularmente notável é a disparidade de eficiência observada entre diferentes faixas do espectro UV. LEDs que emitem no UV próximo (365-400 nm) demonstram eficiências quânticas externas excepcionalmente altas, variando entre 46% e 76%. Este desempenho impressionante contrasta fortemente com os LEDs que operam em comprimentos de onda inferiores a 365 nm, abrangendo as faixas UVA, UVB e UVC. Nestes casos, as eficiências geralmente não ultrapassam 20%, evidenciando uma queda abrupta e significativa na performance abaixo do limiar de 365 nm (KNEISSL *et al.*, 2019).

Apesar destes desafios, pesquisas recentes conduzidas pela RIKEN em colaboração com a Panasonic têm apresentado resultados promissores. LEDs UV operando próximo a 275 nm, bem no coração da faixa UVC, alcançaram eficiências quânticas externas de 20%. Este marco é particularmente significativo para a aplicabilidade das lâmpadas UVC no tratamento de efluentes, pois demonstra o potencial de melhoria substancial na eficiência destes dispositivos (KNEISSL *et al.*, 2019).

Na pesquisa de Easton *et al.* (2023), foram analisados os efeitos da intensidade da radiação UVC em dois níveis distintos: $4,0 \text{ mW cm}^{-2}$ e $31,8 \text{ mW cm}^{-2}$. Estas intensidades correspondem a doses UV de $129,6 \text{ J cm}^{-2}$ e 1030 J cm^{-2} , respectivamente, ao longo de um período de tratamento de 9 horas. Para alcançar estas intensidades, foram utilizadas duas lâmpadas com diferentes potências de saída UV: 11 W e 55 W (EASTON *et al.*, 2023).

A Gráfico 5 relaciona a perda de massa das fibras em função do tempo de tratamento para cada nível de intensidade UV aplicado. Além disso, o estudo compara a eficácia de diferentes métodos de tratamento, incluindo UVC isoladamente e a combinação UVC/H₂O₂.

Gráfico 5 - O efeito da irradiação UV em função do tempo contra a perda de massa de microplásticos com tratamentos UVC e UVC/H₂O₂



Fonte: EASTON *et al.*, 2023.

Analisando os resultados apresentados no gráfico, a eficácia da radiação UVC varia com a intensidade e o tempo de exposição. Em períodos curtos (até 5 horas), uma intensidade menor ($4,0 \text{ mW cm}^{-2}$) foi mais eficiente, possivelmente devido à melhor penetração da radiação. Para tratamentos mais longos, a intensidade maior ($31,8 \text{ mW cm}^{-2}$) mostrou-se superior, atingindo 6,3% de degradação após 9 horas. Este valor superou o tratamento com H₂O₂ no

escuro (2%), mas foi inferior à combinação UVC/H₂O₂ (2,0% a 21,6%, dependendo da concentração de H₂O₂). Estes resultados sugerem que, para a degradação de matéria orgânica, é crucial otimizar a potência da fonte luminosa, seu posicionamento e o tempo de exposição do efluente, considerando tanto a radiação direta quanto a difusiva.

Com esses dados é possível aplicar ao caso desse trabalho, no qual é interessante estudar a reação de transformação ou perda de massa do fenol no corpo do efluente. Mostrando o estudo de Easton *et al.* como um resultado promissor para mapeamento desses dados é importante ter cautela na escolha da potência da fonte de energia luminosa, bem como seu posicionamento e tempo de exposição do efluente a ser tratado à radiação direta e difusiva.

2.3.3. FOTO-FENTON

O processo FOTO-FENTON é uma evolução do método FENTON clássico, caracterizado pela incorporação de radiação ultravioleta para potencializar as reações catalíticas. Neste processo, os íons Fe(II) ou Fe(III) interagem com a água e a radiação, formando complexos instáveis que desencadeiam uma reação cíclica.

As reações fundamentais do processo FENTON, discutidas anteriormente expressas nas Equações 1, 2 e 3, são ampliadas no método FOTO-FENTON. A aplicação de radiação luminosa com comprimento de onda entre 250 nm e 600 nm modifica a sequência reacional, conforme ilustrado nas Equações 3 e 10 (ZHANG; LIU, 2024). Ademais, as Equações 3 e 10 podem gerar a Equação 11 (ZHANG; LIU, 2024), cujos produtos se tornam os reagentes da Equação 1, completando assim o ciclo reacional.



O FOTO-FENTON representa um avanço significativo nos POAs. Diferentemente da reação FENTON tradicional, que não envolve irradiação luminosa, e da fotocatalise heterogênea com TiO₂, o processo FOTO-FENTON é ativo sob comprimentos de onda de até 600 nm (HOSSAIN, 2019). Esta característica amplia sua aplicabilidade na degradação de compostos orgânicos, inclusive em condições altamente salinas (HOSSAIN, 2019). O método tem se mostrado eficaz na degradação de diversos poluentes aquáticos, incluindo clorofenóis, pesticidas e compostos fenólicos ou aromáticos, podendo tratar cargas orgânicas de até 25 g/L (HOSSAIN, 2019).

Estudos conduzidos por San Juan-Garisado *et al.* (2024) revelaram aspectos cruciais sobre as condições ótimas do processo. Em ambientes com pH superior a 7 e concentração de Fe(II) próxima a 2 g/L, observou-se que a concentração máxima efetiva de H₂O₂ é de 175 g/L. Concentrações superiores a este limite promovem o consumo excessivo de ·OH e a formação de ·O₂H, um oxidante significativamente menos potente. Além disso, desencadeiam reações secundárias indesejadas, conforme expressas nas Equações 12, 13, 14 e 15.



O mesmo princípio se aplica à concentração do íon ferro na formação de HO⁻, como evidenciado na Equação 16. O excesso de ambos os reagentes pode resultar em baixa eficiência na degradação de poluentes, o aumento na formação de lodo é um problema significativo em sistemas de tratamento de água, podendo elevar a Demanda Química de Oxigênio (DQO) no efluente (SAN JUAN-GARISADO *et al.*, 2024).



Em termos de produtos reacionais, o processo FOTO-FENTON gera compostos similares aos do processo FENTON convencional, somados aos produtos da reação UV. O Quadro 2 apresenta uma compilação modificada de resultados relevantes obtidos em tratamentos de FOTO-FENTON homogêneo e heterogêneo de fenol em sistemas aquosos sob condições específicas (GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2024).

Quadro 2 - Resultados obtidos para tratamentos de FOTO-FENTON homogêneo e heterogêneo de fenol em sistemas aquosos

Sistema	Condições experimentais	Resultados	Referências
Reator de tanque agitado com lâmpadas internas UVA, UVB e UVC	(Fenol) = 50 ppm (H ₂ O ₂) = 100 ppm (Fe ²⁺) = 50 ppm pH = 3 Temperatura = 25 °C Tempo = 30 min	Entre 95% e 98%	(YILDIZ; ŞENTÜRK; CANBAZ, 2023)
Fotoreator de batelada encamisado com parede de imersão, equipado com uma lâmpada interna de mercúrio de média pressão de 150 W ($\lambda=250-600\text{nm}$)	(Fenol) = 600 ppm (H ₂ O ₂) = 5000 ppm (Fe ²⁺) = 10 ppm pH = 3 Temperatura = 25-90 °C Tempo = 120 min	Até 98%	(CARBAJO <i>et al.</i> , 2021)
Reator de tanque agitado exposto à luz solar e garrafa cilíndrica com luz UVC interna com catalisador Fe ³⁺ -IDSa	(Fenol) = 50 ppm (H ₂ O ₂) = 180 ppm (Fe ²⁺) = 0,25-3,6 ppm pH = 5,7 Temperatura = 25 °C Tempo = 180 min	Entre 49% e 56%	(FIORENTINO <i>et al.</i> , 2021)
Sistema de fluxo com fotoreator solar tubular CPC e com catalisador Fe/argila pilarizada	(Fenol) = 14,4 ppm (H ₂ O ₂) = 180 ppm (Fe ²⁺) = 1000 ppm pH = 3 Temperatura = 25 °C Tempo = 180 min	Até 94%	(RODRÍGUEZ; BUSSI; ANDREA DE LEÓN, 2021)

Fonte: GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2024.

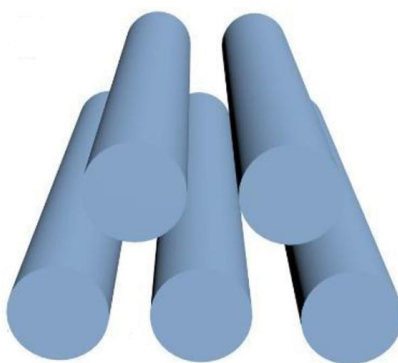
2.4. Reatores Químicos e Fotoquímicos

Os fotoreatores para tratamento de efluentes apresentam uma diversidade notável em suas configurações, mantendo como característica comum a presença de uma superfície, frequentemente de vidro de quartzo, que contém os reagentes e o efluente a ser tratado. Estes reatores incorporam uma fonte de radiação luminosa, seja natural ou artificial, para catalisar as reações de degradação. Ao longo dos anos, diversos modelos de reatores fotocatalíticos têm sido desenvolvidos e estudados, cada um com características específicas que os tornam adequados para diferentes aplicações.

Um exemplo notável é o reator multitubular deslocado, Figura 6, e Subramanian e Kannan (2010) o adaptou para um caso específico. Este modelo apresenta uma configuração

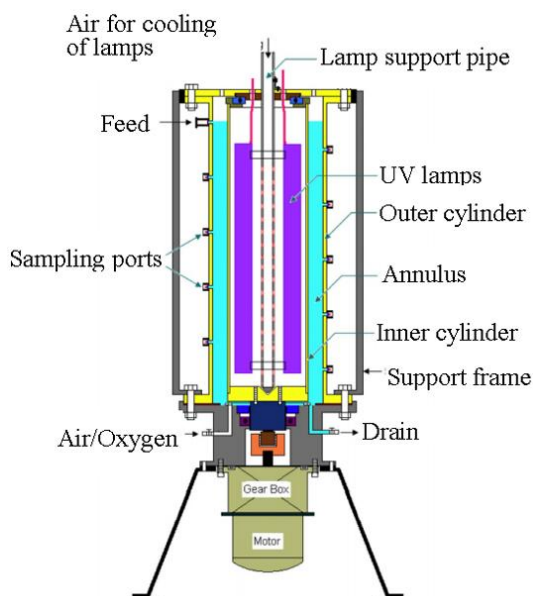
com lâmpada(s) de irradiação centralizada(s), onde o fluido é alimentado pela parte superior e drenado na parte inferior. O sistema inclui um motor para circulação do fluido, fornecimento de oxigênio e injeção de ar para resfriamento das lâmpadas, com pontos de coleta distribuídos ao longo do reator para amostragem, Figura 7.

Figura 6 - Geometria do fotoreator multitubular deslocado para tratamento fotocatalítico de água



Fonte: WANG *et al.*, 2021.

Figura 7 - Esquema da configuração experimental do reator fotocatalítico

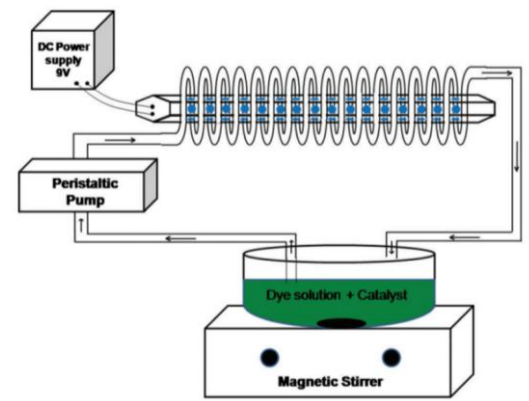


Fonte: SUBRAMANIAN; KANNAN, 2010.

Outro design inovador é o reator espiral, desenvolvido por Jo *et al.* (2015). Este reator é caracterizado por uma estrutura espiral que envolve uma lâmpada LED azul de baixa potência. Neste sistema, como é visto na Figura 8, o fotocatalisador é mantido em solução sob agitação

contínua, enquanto uma bomba peristáltica promove a circulação do efluente, garantindo uma exposição uniforme à radiação.

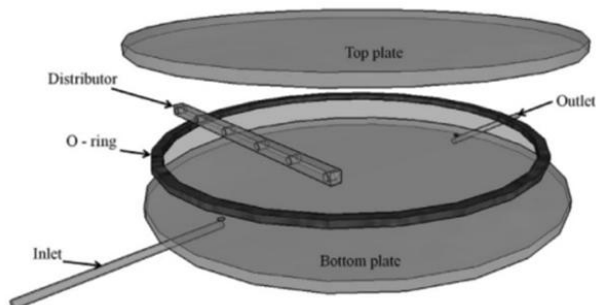
Figura 8 - Diagrama esquemático da configuração do reator fotocatalítico



Fonte: JO *et al.*, 2015.

Uma categoria distinta de fotoreatores são os chamados reatores imobilizados, que operam sem a ação de bombas ou outras formas mecânicas de circulação do efluente. Entre estes, destaca-se o reator circular desenvolvido por Leblebici *et al.* (2015), que se caracteriza por uma placa circular composta por várias placas paralelas, incorporando entradas para efluente e catalisador, vedação com o-ring e saída, Figura 9. Kim *et al.* (2022) propuseram modelos de reatores de filme fino, incluindo o reator de filme fino de queda livre em lama e o reator de folha de dupla pele, Figura 10 (a, b). Em escala micro, estes designs utilizam escoamento gravitacional exposto à radiação UV, Figura 11.

Figura 9 - Vista exposta do reator circular

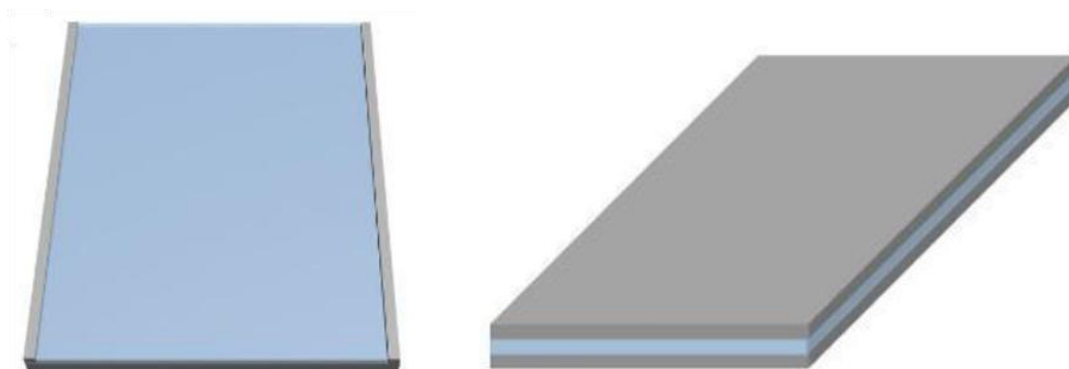


Fonte: LEBLEBICI *et al.*, 2015.

Figura 10 - Geometria de alguns modelos de reatores

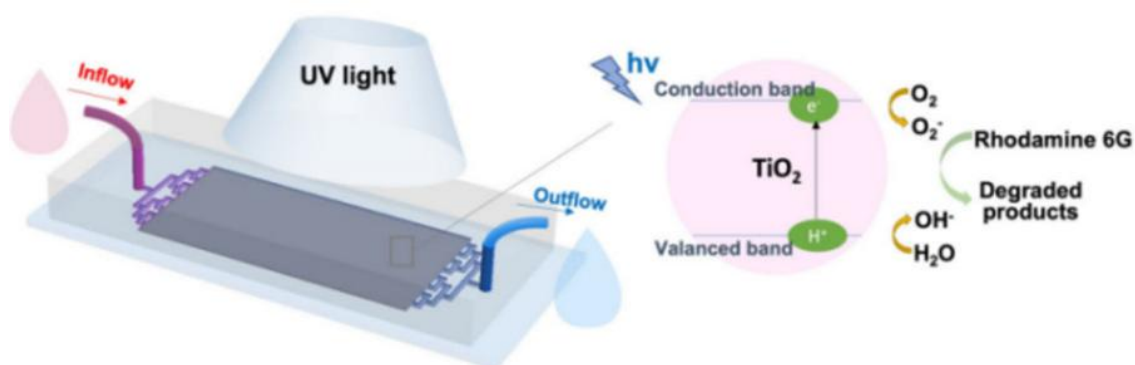
(a) Reator de filme fino de queda livre em lama

(b) Reator de folha de dupla pele



Fonte: WANG *et al.*, 2021.

Figura 11 - Esquema de um microrreator planar para purificação fotocatalítica de água



Fonte: KIM *et al.*, 2022.

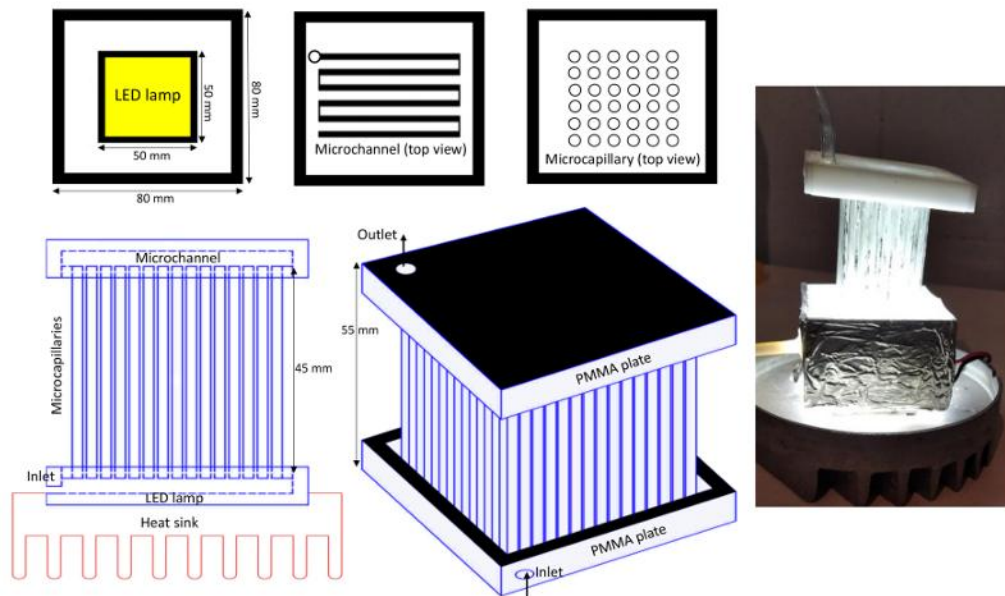
Hazemi Hakki e Allahyari (2022) apresentaram um reator híbrido que combina características do reator multitubular deslocado e a montagem serpentina de reatores anulares de filme fino em lama, Figuras 6 e 12. Em escala micro, este modelo incorpora vias microcapilares que convergem em um microcanal, iluminado por LEDs e equipado com dissipador de calor, Figura 13. Teixeira *et al.* (2018) desenvolveram um reator de fibra óptica, similar ao reator anular de filme fino em lama, Figura 14, mas utilizando fibra óptica como fonte luminosa central, com o fotocatalisador posicionado na seção anular externa, concentrado na extremidade final do cilindro, Figura 15.

Figura 12 - Geometria da montagem serpentina de reatores anulares de filme fino em lama para tratamento fotocatalítico de água



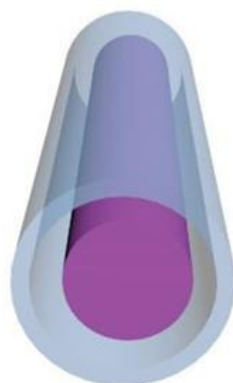
Fonte: WANG *et al.*, 2021.

Figura 13 - Esquema do fotoreator microcapilar de fluxo contínuo



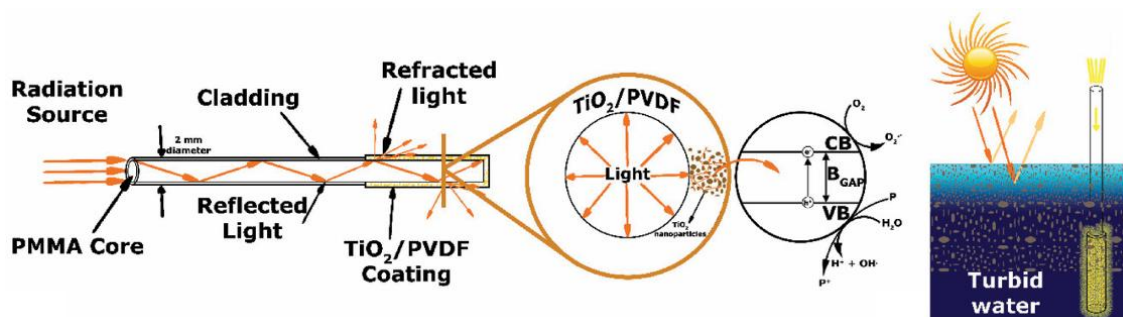
Fonte: KAZEMI HAKKI; ALLAHYARI, 2022.

Figura 14 - Geometria do reator anular de filme fino em lama para tratamento fotocatalítico de água



Fonte: WANG *et al.*, 2021.

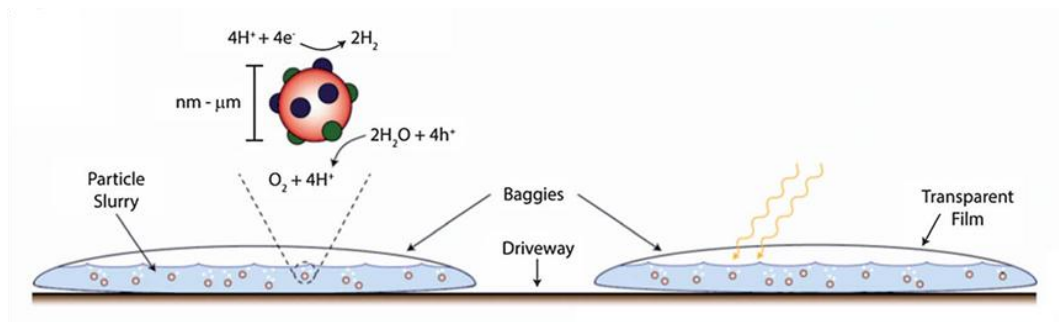
Figura 15 - Representação conceitual das fibras ópticas de poli(metacrilato de metila) revestidas com TiO_2 /Poli(difluoreto de vinilideno) e os diferentes fenômenos ópticos que ocorrem durante a irradiação em aplicações fotocatalíticas



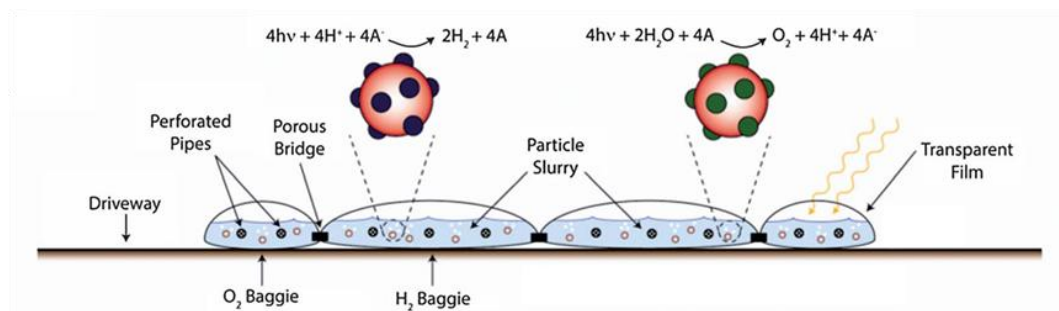
Fonte: TEIXEIRA *et al.*, 2018.

Para aplicações que utilizam radiação solar, há diversos modelos de fotoreatores. Estes incluem reatores de suspensão de partículas em leito único e duplo, Figura 16 (a, b), matrizes de painéis fixos, Figura 17, calhas parabólicas com espelhos curvos, Figura 18, refletores Fresnel lineares com campo heliostático, Figura 19, pratos parabólicos com espelho côncavo e concentradores do receptor central com alinhamentos de espelhos, Figuras 20 e 21, respectivamente.

Figura 16 - Esquema reacional de reatores de suspensão de partículas
(a) Em leito único

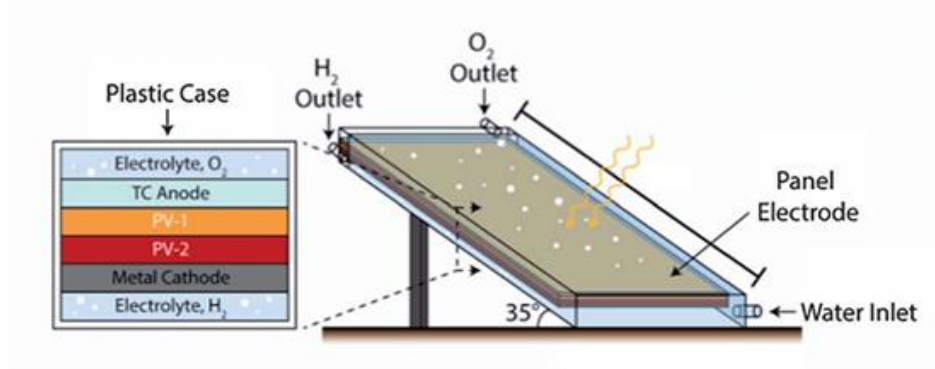


(b) Em leito duplo



Fonte: PINAUD *et al.*, 2013.

Figura 17 - Esquema reacional de um reator de matrizes com painéis fixos



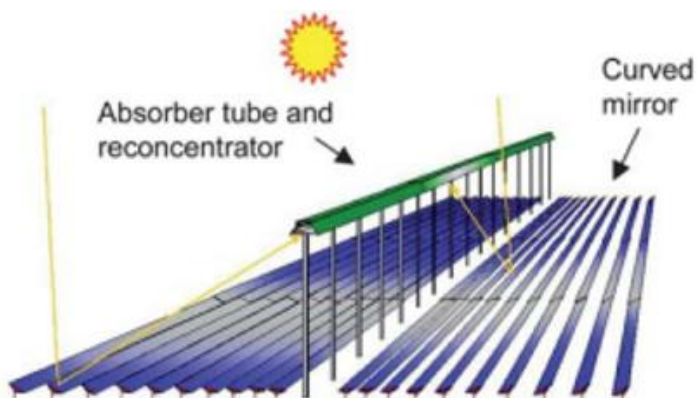
Fonte: PINAUD *et al.*, 2013.

Figura 18 - O coletor solar de calha parabólica embutido construído



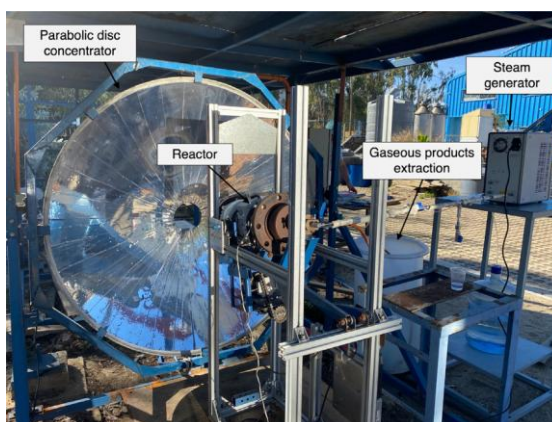
Fonte: ZAHEDI *et al.*, 2019.

Figura 19 - Diagrama esquemático do Fresnel linear, uma tecnologia de concentração solar



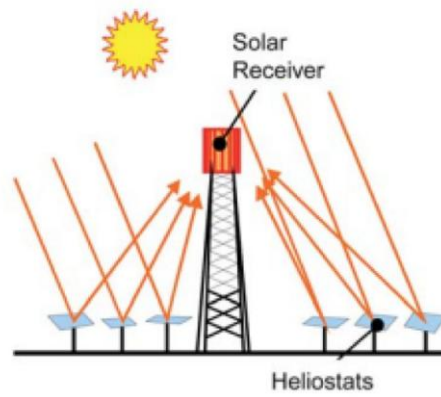
Fonte: MAKKAWI *et al.*, 2024.

Figura 20 - Esquema experimental do fotoreator com espelho côncavo



Fonte: ARRIAGADA *et al.*, 2024.

Figura 21 - Diagrama esquemático do receptor central, uma tecnologia de concentração solar



Fonte: MAKKAWI *et al.*, 2024.

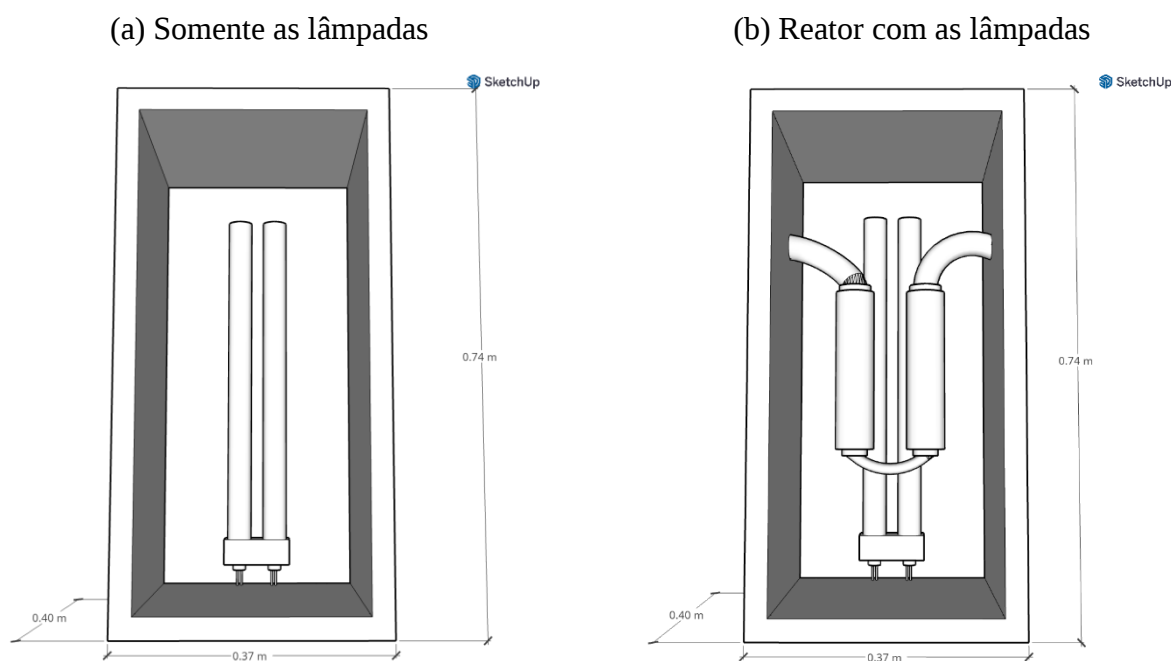
3. METODOLOGIA

3.1. Planejamento e Montagem do Reator Fotocatalítico

O presente estudo concentra-se no desenvolvimento e construção de um modelo autoral de reator fotocatalítico, projetado para avaliar a eficiência dos processos FENTON, UV e FOTO-FENTON na degradação de compostos orgânicos, utilizando a análise de COT como principal indicador de eficácia.

Inspirado nos modelos de reatores discutidos no tópico 2.4, concebeu-se um reator em escala de bancada, priorizando uma fonte de irradiação superficial. O design inicial, idealizado como uma estrutura em forma de caixa, incorporou elementos do fotoreator multitubular deslocado, incluindo tubos cilíndricos de quartzo ou borossilicato. O sistema de irradiação foi planejado para utilizar uma ou duas lâmpadas UVC com pico de emissão atingindo um comprimento de onda de 254 nm. As dimensões e configuração preliminares foram esboçadas utilizando o software *SketchUp* para Estudantes, como ilustrado na Figura 22 (a, b), que detalham o posicionamento das lâmpadas próximo às paredes e a disposição dos tubos cilíndricos, respectivamente.

Figura 22 - Modelo inicial do reator fotocatalítico de bancada



Fonte: Autor, 2024.

A estrutura final do reator de bancada, representada na Figura 23, divide-se em componentes internos e externos. O interior da caixa, mostrado na Figura 24, é revestido com uma manta térmica de alumínio e abriga um sistema de dois tubos cilíndricos de borossilicato, com diâmetro interno de 48 mm e comprimento de 24 cm. Nestes tubos ocorre a ação da luz induzindo as reações fotoquímicas, onde os reagentes misturados ao efluente são expostos à radiação UVC. A fonte de radiação consiste em duas lâmpadas duplas *PHILIPS* modelo TUV PL-L95W/4P, cada uma com potência de 95W, permitindo operação em 95W ou 190W.

Figura 23 - Processo completo de tratamento e efluentes montado



Fonte: Autor, 2024.

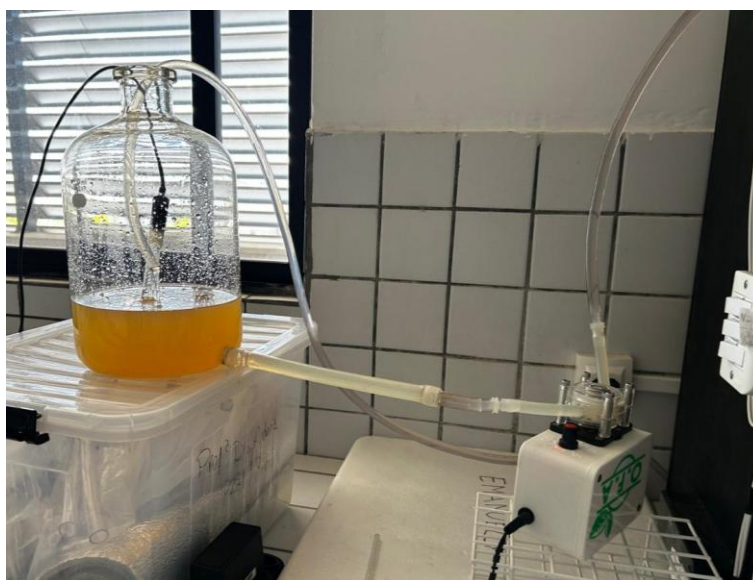
Figura 24 - Visão interna do reator de bancada



Fonte: Autor, 2024.

Na parte externa do reator, ilustrada na Figura 25, localiza-se um reservatório de 5 L que funciona como ponto de entrada e saída da água residual. Uma bomba dosadora Intlab F-Fluxo ajustável, com capacidade de até 450 mL/min, fornecida pela OFA Ambiental, é utilizada para controlar o fluxo do fluido e promover a mistura. O sistema é complementado por um termômetro para monitoramento da temperatura interna, um pHmetro para controle do pH do processo e um exaustor de gases. Este último é particularmente importante devido à capacidade das lâmpadas UVC de 254 nm de quebrar moléculas de O_2 presentes no ar, potencialmente formando O_3 no interior da caixa.

Figura 25 - Visão externa do processo



Fonte: Autor, 2024.

A montagem final do reator, seguiu em grande parte o planejamento inicial, com uma modificação significativa no posicionamento das lâmpadas. Diferentemente do projeto original, as lâmpadas foram aproximadas e centralizadas entre os tubos, no centro da caixa, otimizando assim a distribuição da radiação UV.

3.2. Operação do Reator Fotocatalítico no Tratamento de Efluentes Sintéticos

O presente trabalho tem como objetivo principal a degradação da matéria orgânica presente na água produzida de petróleo, um subproduto da indústria petrolífera e petroquímica. Dentre os diversos componentes dissolvidos neste efluente, o fenol destaca-se como um dos

mais tóxicos. Para avaliar de forma mais precisa a eficácia do reator desenvolvido e a aplicabilidade dos POAs, optou-se por utilizar um efluente sintético tendo o fenol como composto principal. Esta abordagem permite uma análise mais controlada e específica da degradação deste poluente.

Baseado no estudo de REIS *et al.* (2024), foram conduzidos dois conjuntos de experimentos utilizando o método FENTON, explorando diferentes concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} . Nesse trabalho o objetivo era otimizar as condições reacionais para a conversão do fenol em solução aquosa.

No primeiro conjunto de experimentos, as concentrações de H_2O_2 variaram entre 0,03, 0,15 e 0,3 mol/L, enquanto as proporções de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ foram ajustadas para 1,5, 3,0 e 6,0. O segundo conjunto manteve as mesmas concentrações de H_2O_2 , mas alterou as proporções de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ para 15, 30 e 60.

As amostras foram coletadas nos tempos de reação de 0 e 10 minutos, com cada experimento sendo realizado em triplicata para garantir a reprodutibilidade dos resultados. A análise subsequente foi realizada por espectrofotometria UV/VIS, permitindo uma estimativa da redução da concentração de fenol, bem como a diminuição da turbidez da água. A consideração da turbidez é particularmente relevante, uma vez que altos níveis de turbidez em soluções contendo ferro podem não apenas dificultar, mas potencialmente danificar equipamentos analíticos sensíveis, como os utilizados em análises de COT e *HPLC*.

Estas condições otimizadas foram, portanto, selecionadas para os experimentos subsequentes, que abrangeram os processos FENTON, UV e FOTO-FENTON. O procedimento experimental iniciou-se com a preparação de uma solução que simula o efluente industrial, especificamente a água produzida de petróleo da região Potiguar. Esse efluente, após passar pelos tratamentos primário e secundário nas Estações de Tratamento de Água Produzida (ETAPs), apresenta uma concentração de fenóis de aproximadamente 154 mgC/L. Para os experimentos, esta água foi diluída com água destilada.

O reator foi projetado para operar com um volume de aproximadamente 1,2 L. No entanto, para garantir um suprimento adequado durante todo o processo, preparou-se um volume de 2 L de efluente sintético no reservatório.

Considerando as altas concentrações dos reagentes e o uso de lâmpadas de alta potência, o monitoramento da temperatura tornou-se um aspecto crucial do processo. Temperaturas excessivas poderiam potencialmente danificar os materiais do reator. Portanto, implementou-se um sistema de monitoramento contínuo tanto da temperatura interna da caixa quanto do

reservatório. Paralelamente, o pH da solução também foi monitorado constantemente, dado seu papel crítico na eficiência das reações.

Uma vez que os processos FENTON e FOTO-FENTON são catalisados por íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e considerando que estes íons são hidrolisados formando hidróxidos insolúveis, o pH do meio tem papel importante nas reações envolvidas, o que consequentemente afeta a velocidade de degradação do composto orgânico (NOGUEIRA *et al.*, 2007). É observado que uma pequena faixa de pH, entre 2,5 e 3,0, proporciona a máxima eficiência de degradação (NOGUEIRA; GUIMARÃES; PIGNATELLO, 1992). Esta estreita faixa de pH é decorrência da precipitação de Fe(III) em valores de pH acima de 3,0, diminuindo drasticamente sua interação com o peróxido de hidrogênio e, consequentemente, a produção de $\cdot\text{OH}$ (NOGUEIRA *et al.*, 2007). Abaixo do pH 2,5, a velocidade de degradação também é afetada, apesar das espécies de Fe permanecerem solúveis, pois as altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila (SPINKS *et al.*, 1990).

O tempo reacional foi identificado como outro fator de grande influência no processo. Para este estudo, optou-se por investigar a reação em um intervalo relativamente curto, de até 60 minutos. Esta escolha baseia-se na natureza da reação, caracterizada por uma rápida cadeia de consumo dos reagentes.

O Quadro 3 apresenta um resumo detalhado da estrutura experimental, delineando como os experimentos foram conduzidos. No total, realizaram-se doze simulações do mesmo processo, cada uma com variações específicas nos parâmetros para avaliar sua influência nos resultados.

Quadro 3 - Condições experimentais

Processo	Condições	Valores	Unidades
FENTON	(C ₆ H ₅ OH)	154	mgC/L
	(H ₂ O ₂)	0,3	mol/L
	(Fe ₂ SO ₄ .7H ₂ O)	0,01	mol/L
	pH	3	-
	Tempo reacional	60	minutos
	Potência da radiação luminosa	-	W
Ensaio em branco (UV)	(C ₆ H ₅ OH)	154	mgC/L
	(H ₂ O ₂)	-	mol/L
	(Fe ₂ SO ₄ .7H ₂ O)	-	mol/L
	pH	-	-
	Tempo reacional	60	minutos
	Potência da radiação luminosa	95 e 190	W
FOTO-FENTON	(C ₆ H ₅ OH)	154	mgC/L
	(H ₂ O ₂)	0,3	mol/L
	(Fe ₂ SO ₄ .7H ₂ O)	0,01	mol/L
	pH	3	-
	Tempo reacional	60	minutos
	Potência da radiação luminosa	95	W

Fonte: Autor, 2024.

Esta abordagem experimental permite comparar de forma eficaz os processos FENTON e FOTO-FENTON na degradação de compostos fenólicos em águas residuais de petróleo. O controle cuidadoso de fatores como temperatura, pH e tempo de reação garante resultados confiáveis e reproduzíveis. Essas informações são essenciais para avaliar a eficácia de cada método e seu potencial aplicação no tratamento de efluentes industriais.

3.2.1. FENTON

3.2.1.1. Materiais e Reagentes

- Balança analítica (Weblaborsp)

- PHmetro digital (Del Lab)
- Centrífuga (Excelsa 4 MOD 280 R)
- Proveta de 1L
- Pipetas volumétricas de 20mL, 15mL e 10mL
- Pipeta graduada de 20mL
- Pipetas de Pasteur
- Béqueres de 50mL
- Frascos âmbar de 30mL
- Tubos de ensaio de 15mL com tampa
- Fenol P.A. (C_6H_5OH)
- Sulfato de Ferro Heptahidratado P.A. ($Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$)
- Ácido Sulfúrico diluído (H_2SO_4)
- Hidróxido de Sódio 0,1 M ($NaOH$)
- Peróxido de Hidrogênio 35% (H_2O_2)
- Água destilada

3.2.1.2. Processo Experimental

O procedimento experimental para a preparação e análise do efluente sintético seguiu o seguinte protocolo, visando garantir a precisão e reprodutibilidade dos resultados. Inicialmente, o efluente sintético foi preparado pesando-se a quantidade calculada de fenol em uma balança analítica. Este foi então depositado no reservatório externo do sistema. Utilizando uma proveta de 1L, adicionou-se água destilada, e a mistura foi homogeneizada com auxílio da bomba peristáltica.

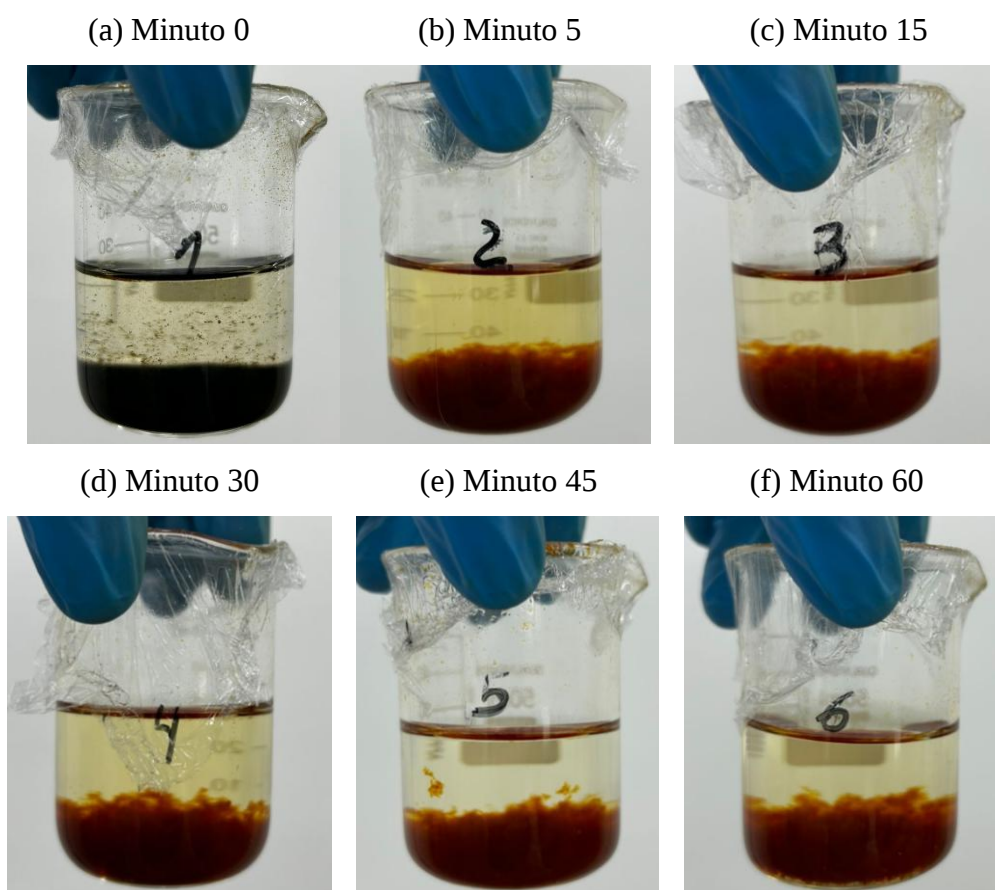
Após a homogeneização, verificou-se o pH da solução, que inicialmente se situava entre 5,20 e 5,70. Para ajustar o pH para 3,00 ($\pm 0,15$), conforme requerido pelo experimento, adicionou-se gotas de H_2SO_4 diluído na proporção 1:3. Em seguida, o sulfato ferroso P.A. foi pesado e adicionado à solução de fenol no reservatório, atingindo uma concentração de 2,78 g/L.

O processo de amostragem iniciou-se imediatamente após a adição do Fe(II), com a coleta da amostra de tempo zero. Este procedimento envolveu a coleta de 20 mL da solução, que foi então adicionada a um béquer contendo 10 mL de hidróxido de sódio 0,1 M. Este passo é crucial, pois o NaOH atua como um agente interruptor da reação, precipitando levemente o

ferro no recipiente. A amostra foi então centrifugada em dois tubos de ensaio de 15 mL por 10 minutos a 1000 rpm. Após a centrifugação, a amostra foi transferida para um frasco âmbar de 30 mL, diluída com 15 mL de água destilada e um volume igual de amostra, preparando-a para análises de absorvância e COT.

A reação FENTON foi iniciada com a adição de peróxido de hidrogênio 35% a uma concentração de 10,20 g/L. O processo foi monitorado por 60 minutos, com coletas periódicas nos tempos de 5, 15, 30, 45 e 60 minutos, como ilustrado nas Figuras 26 e 27 (a, b, c, d, e, f). Cada amostra coletada seguiu o mesmo procedimento de preparação descrito para a amostra de tempo zero.

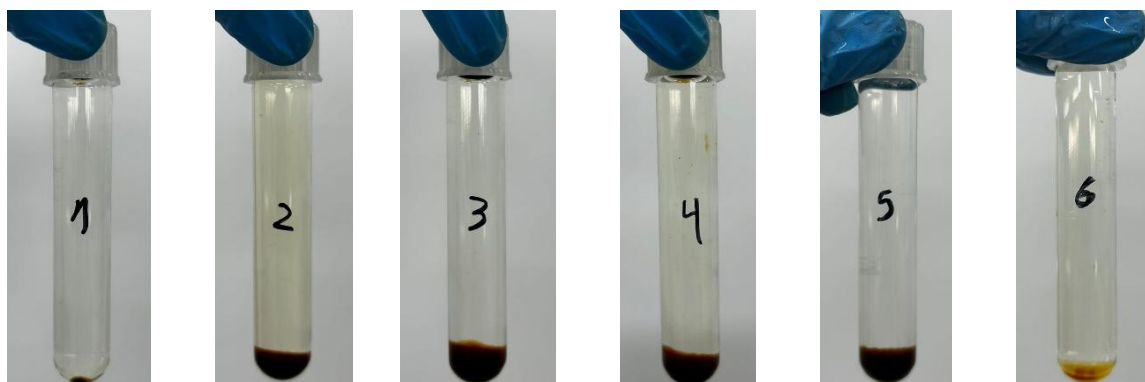
Figura 26 - Amostras do processo FENTON antes da centrifugação



Fonte: Autor, 2024.

Figura 27 - Amostras do processo FENTON após a centrifugação

(a) Minuto 0 (b) Minuto 5 (c) Minuto 15 (d) Minuto 30 (e) Minuto 45 (f) Minuto 60



Fonte: Autor, 2024.

Durante todo o experimento, as temperaturas e o pH foram monitorados e registrados, com os dados da execução em triplicata é apresentado na Tabela 3. As amostras foram preservadas em geladeira, devidamente embaladas, por um dia. Posteriormente, realizou-se a análise de absorbância utilizando um espectrofotômetro UV/VIS. Em seguida, as amostras foram enviadas ao Laboratório de Análise de Traço da UFC para análise de COT.

Tabela 3 - Condições experimentais (FENTON)

Tempo (min)	0	5	15	30	45	60
pH	2,86	2,28	2,28	2,34	2,25	2,23
Temperatura do Efluente (°C)	22,7	25,8	26,3	25,8	25,4	24,8

Fonte: Autor, 2024.

3.2.2. Ensaio em branco (UV)

3.2.2.1. Materiais e Reagentes

- Balança analítica (Weblaborsp)
- PHmetro digital (Del Lab)
- Proveta de 1L
- Pipetas volumétricas de 15mL
- Frascos âmbar de 30mL
- Fenol P.A. (C_6H_5OH)
- Água destilada

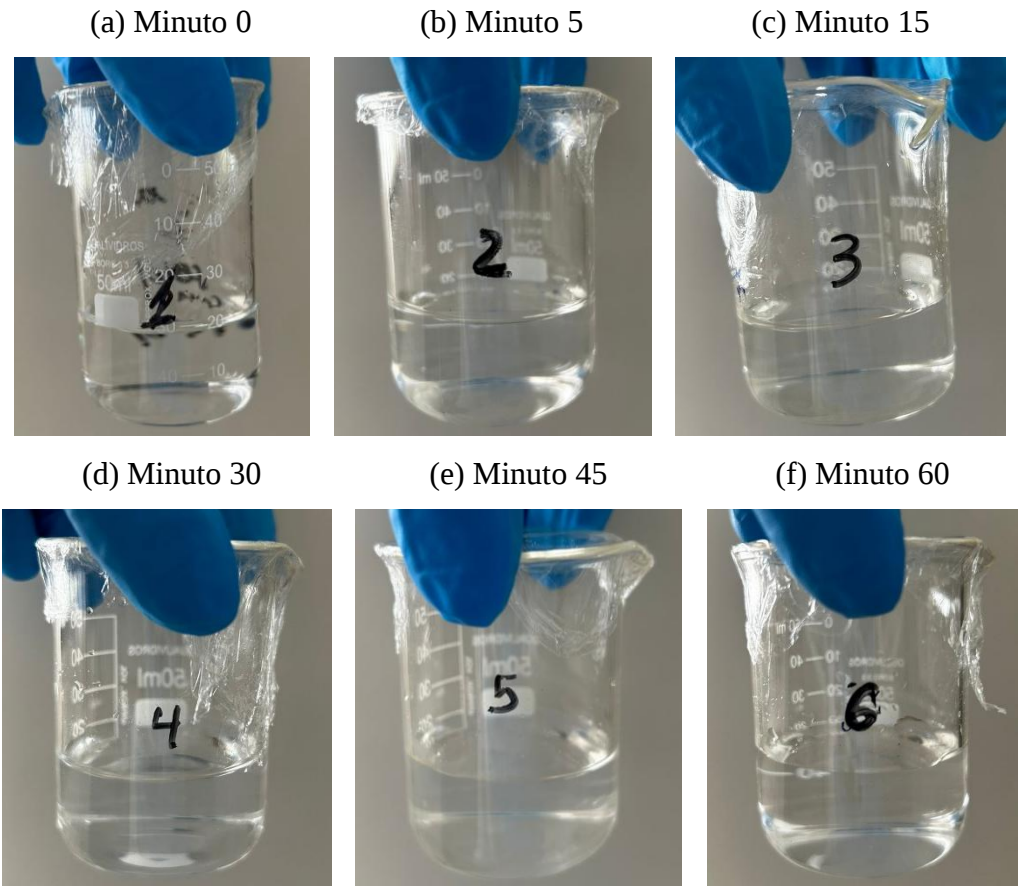
3.2.2.2. Processo Experimental

O ensaio em branco para a análise do efeito da radiação UV na degradação de matéria orgânica seguiu um protocolo rigoroso, assegurando a precisão e reprodutibilidade dos resultados. A preparação do efluente sintético iniciou-se com a pesagem precisa do fenol em uma balança analítica, seguida de sua deposição no reservatório externo do sistema. A solução foi então completada com água destilada, medida em uma proveta de 1L, e homogeneizada com o auxílio de uma bomba peristáltica.

O processo de amostragem começou imediatamente após a homogeneização da solução, com a coleta da amostra de tempo zero. O protocolo de amostragem consistiu na transferência da solução para um frasco âmbar de 30 mL, seguida de diluição com 15 mL de água destilada e um volume igual de amostra. Esta preparação visava às análises subsequentes de absorbância e Carbono Orgânico Total.

O experimento de degradação por UV foi conduzido em duas condições distintas de potência: 95W e 190W. A reação era iniciada quando a(s) lâmpada(s) era(m) acionada(s). O monitoramento do processo se estendeu por 60 minutos, com coletas periódicas realizadas nos tempos de 5, 15, 30, 45 e 60 minutos, conforme ilustrado na Figura 28 (a, b, c, d, e, f). Cada amostra coletada seguiu o mesmo procedimento de preparação estabelecido para a amostra de tempo zero.

Figura 28 - Amostras do ensaio em branco (UV)



Fonte: Autor, 2024.

Durante toda a duração do experimento, parâmetros como temperatura e pH foram constantemente monitorados e registrados. Os dados resultantes da execução em triplicata estão apresentados nas Tabelas 4 e 5, oferecendo uma visão abrangente das condições experimentais.

Tabela 4 - Condições experimentais (Branco 95 W)

Tempo (min)	0	5	15	30	45	60
pH	6,66	6,37	6,20	6,10	6,16	6,90
Temperatura do Efluente (°C)	23,1	27,7	27,1	26,7	27,1	27,0

Fonte: Autor, 2024.

Tabela 5 - Condições experimentais (Branco 190 W)

Tempo (min)	0	5	15	30	45	60
pH	6,90	7,00	6,80	6,70	6,75	7,10
Temperatura do Efluente (°C)	25,4	26,5	28,1	29,8	31,5	33,2

Fonte: Autor, 2024.

Após a coleta, as amostras foram devidamente acondicionadas e preservadas em geladeira por um período de 24 horas. Subsequentemente, realizou-se a análise de absorbância utilizando um espectrofotômetro UV/VIS.

Este experimento reveste-se de particular importância, pois permite observar a interação direta entre a radiação UVC e o fenol presente no efluente sintético. Os resultados obtidos fornecem *insights* valiosos sobre a eficácia relativa de diferentes níveis de potência de radiação UVC na degradação deste contaminante. Além disso, o estudo evidencia a diferença de eficiência entre os processos FENTON e FOTO-FENTON, demonstrando assim a eficácia do reator desenvolvido.

Estas informações são cruciais para a otimização do processo de tratamento, permitindo determinar se é mais vantajoso utilizar uma maior potência de radiação UVC ou se níveis mais baixos podem ser igualmente eficazes, potencialmente resultando em um processo mais eficiente do ponto de vista energético. Tais descobertas são fundamentais para o aprimoramento dos Processos Oxidativos Avançados POAs no tratamento de águas residuais contaminadas com compostos orgânicos persistentes.

3.2.3. FOTO-FENTON

3.2.3.1. Materiais e Reagentes

- Balança analítica (Weblaborsp)
- PHmetro digital (Del Lab)
- Centrífuga (Excelsa 4 MOD 280 R)
- Proveta de 1L
- Pipetas volumétricas de 20mL, 15mL e 10mL
- Pipeta graduada de 20mL
- Pipetas de Pasteur
- Béqueres de 50mL

- Frascos âmbar de 30mL
- Tubos de ensaio de 15mL com tampa
- Fenol P.A. (C_6H_5OH)
- Sulfato de Ferro Heptahidratado P.A. ($Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$)
- Ácido Sulfúrico diluído (H_2SO_4)
- Hidróxido de Sódio 0,1 M ($NaOH$)
- Peróxido de Hidrogênio 35% (H_2O_2)
- Água destilada

3.2.3.2. Processo Experimental

O experimento FOTO-FENTON combina os efeitos da radiação UV com o processo FENTON tradicional, permitindo uma avaliação comparativa da eficácia deste método avançado na conversão do fenol em soluções aquosas.

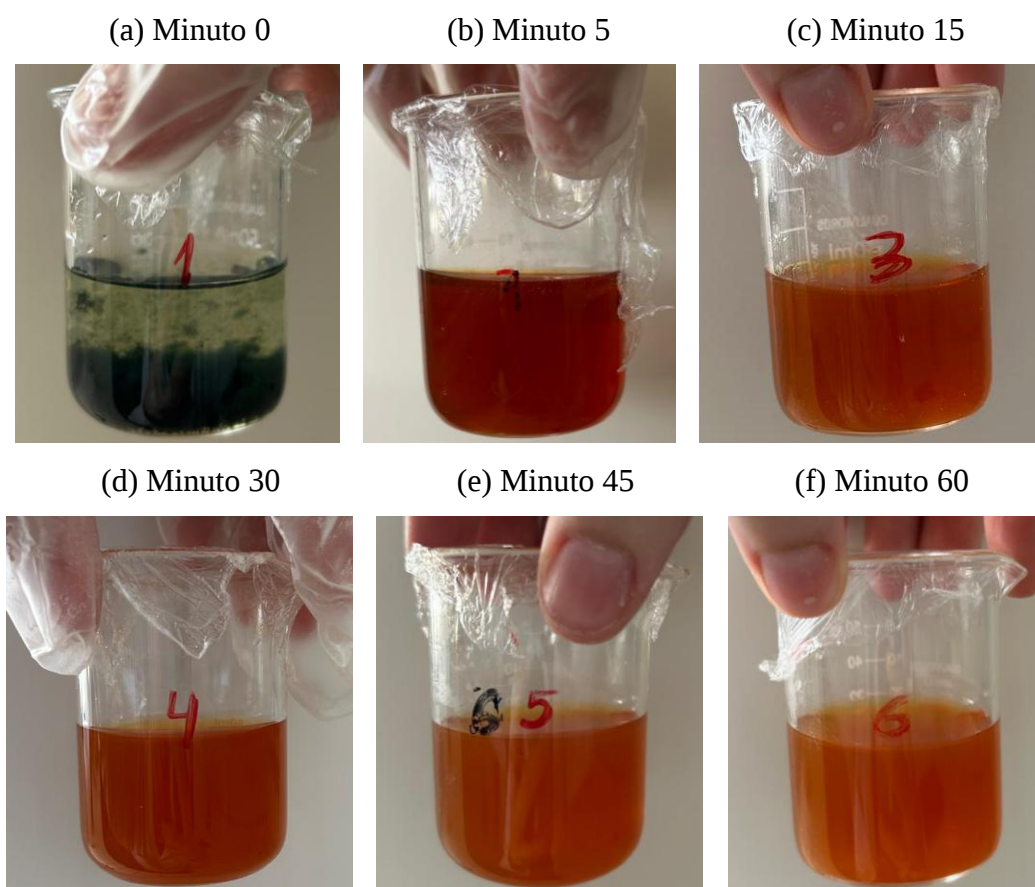
O procedimento experimental para a preparação e análise do efluente sintético seguiu o seguinte protocolo, visando garantir a precisão e reprodutibilidade dos resultados. A preparação do efluente sintético iniciou-se com a pesagem precisa do fenol em uma balança analítica, seguida de sua adição ao reservatório externo do sistema. A solução foi completada com água destilada, medida em uma proveta de 1L, e homogeneizada utilizando uma bomba peristáltica.

Após a homogeneização, o pH da solução, inicialmente entre 5,20 e 5,70, foi ajustado para 3,00 ($\pm 0,15$) conforme requerido pelo experimento. Este ajuste foi realizado adicionando-se gotas de H_2SO_4 diluído na proporção 1:3. Em seguida, adicionou-se sulfato ferroso P.A. à solução de fenol no reservatório, atingindo uma concentração de 2,78 g/L.

O processo de amostragem iniciou-se imediatamente após a adição do $Fe(II)$, com a coleta da amostra de tempo zero. Para cada amostragem, coletou-se 20 mL da solução, que foi adicionada a um béquer contendo 10 mL de hidróxido de sódio 0,1 M. Este passo é crucial, pois o $NaOH$ age como um agente interruptor da reação, precipitando levemente o ferro no recipiente. A amostra foi então centrifugada em dois tubos de ensaio de 15 mL por 10 minutos a 1000 rpm. Após a centrifugação, transferiu-se a amostra para um frasco âmbar de 30 mL, diluindo-a com 15 mL de água destilada e um volume igual de amostra, preparando-a para análises de absorbância e COT.

A reação FOTO-FENTON foi iniciada com a ativação da lâmpada dupla, emitindo radiação com comprimento de onda de 254 nm a uma potência de 95 W, seguida da adição de peróxido de hidrogênio 35% a uma concentração de 10,20 g/L. O processo foi monitorado por 60 minutos, com coletas periódicas nos tempos de 5, 15, 30, 45 e 60 minutos, conforme ilustrado nas Figura 29 (a, b, c, d, e, f). Cada amostra coletada seguiu o mesmo procedimento de preparação descrito para a amostra de tempo zero.

Figura 29 - Amostras do processo FOTO-FENTON antes da centrifugação



Fonte: Autor, 2024.

Durante todo o experimento, as temperaturas e o pH foram constantemente monitorados e registrados. Os dados da execução em triplicata são apresentados na Tabela 6, fornecendo uma visão abrangente das condições experimentais.

Tabela 6 - Condições experimentais (FOTO-FENTON)

Tempo (min)	0	5	15	30	45	60
pH	3,08	2,86	2,64	2,63	2,65	2,61
Temperatura do Efluente (°C)	30,3	33,4	34,6	35,5	32,7	33,3

Fonte: Autor, 2024.

As amostras foram preservadas em geladeira, devidamente embaladas, por 24 horas. Posteriormente, realizou-se a análise de absorbância utilizando um espectrofotômetro UV/VIS. Para uma análise mais aprofundada, as amostras foram então encaminhadas ao Laboratório de Análise de Traço da UFC para análise de COT.

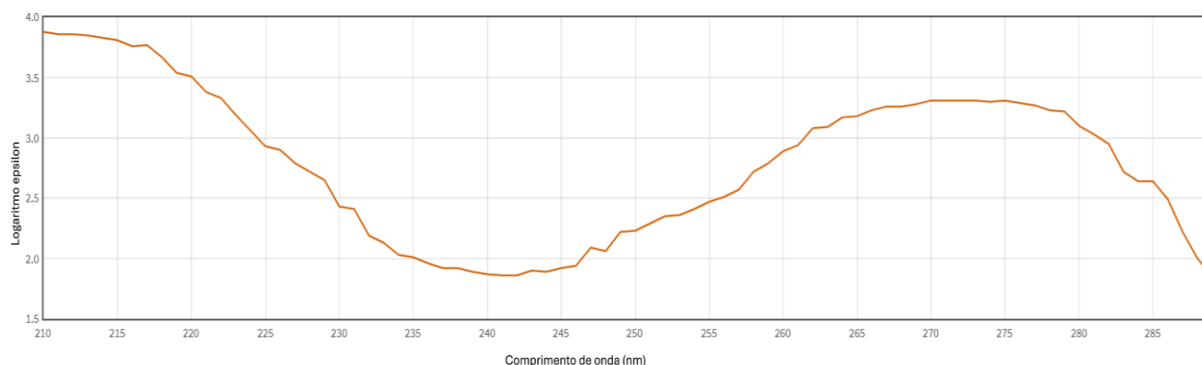
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Espectrofotometria UV/VIS e Como é Analisado a Amostra

A espectroscopia ultravioleta-visível (UV/VIS) é uma técnica analítica fundamental que se baseia na interação da matéria com a radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta e visível. Estas regiões constituem uma pequena, porém significativa, parte do espectro eletromagnético, que também inclui outras formas de radiação como infravermelho (IR), raios gama e ondas de rádio (AGILENT, 2021). A versatilidade da espectroscopia UV/VIS na química analítica deriva de sua capacidade de fornecer informações tanto qualitativas quanto quantitativas sobre as amostras analisadas.

Para a análise específica de compostos fenólicos, objeto deste estudo, o *NIST Chemistry WebBook* (2023) disponibiliza o Gráfico 6, expressando que o comprimento de onda ideal para trabalhar com o fenol está entre 270 nm e 275 nm. Considerando esta recomendação, optou-se por utilizar o comprimento de onda de 273 nm para as análises subsequentes.

Gráfico 6 - Espectro de UV/VIS do fenol em solução



Fonte: *NIST OFFICE OF DATA; INFORMATICS*, 2023 (Adaptado).

Para a determinação precisa das concentrações de fenol nas amostras experimentais, foi desenvolvida uma curva de calibração utilizando um espectrofotômetro UV/VIS digital Kasuaki IL-593-S. Esta curva foi construída a partir de soluções padrão de fenol com concentrações variando de 10 a 200 ppm (10, 20, 50, 80, 100, 120, 150, 180 e 200 ppm).

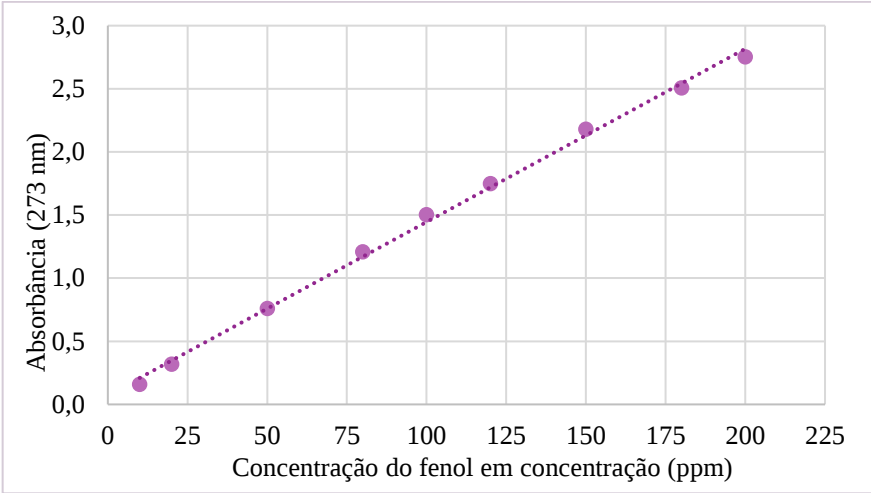
As absorbâncias destas soluções foram medidas no comprimento de onda de 273 nm, característico para a detecção do fenol. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7, que fornece a base para a construção da curva de calibração ilustrada no Gráfico 7.

Tabela 7 - Análises de espectrofotometria no UV/VIS para curva de calibração do fenol em solução

Concentração (ppm)	200	180	150	120	100	80	50	20	10
Absorbância (273 nm)	2,753	2,508	2,180	1,750	1,502	1,208	0,761	0,318	0,159

Fonte: Autor, 2024.

Gráfico 7 - Curva de absorção do fenol em solução



Fonte: Autor, 2024.

A análise da curva resultante revelou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9976, valor este derivado da Equação 18, que descreve a linha de tendência linear. Este alto valor de R^2 indica uma excelente linearidade e confiabilidade do método, fornecendo uma base sólida para as análises quantitativas subsequentes das amostras experimentais.

$$y = 0,0137x + 0,0726$$

(18)

4.1.1. FENTON

No âmbito dos experimentos realizados pelo método FENTON, os dados fornecidos pelo equipamento, inicialmente sem unidade, foram processados utilizando a Equação 18, resultando nos valores apresentados na Tabela 8.

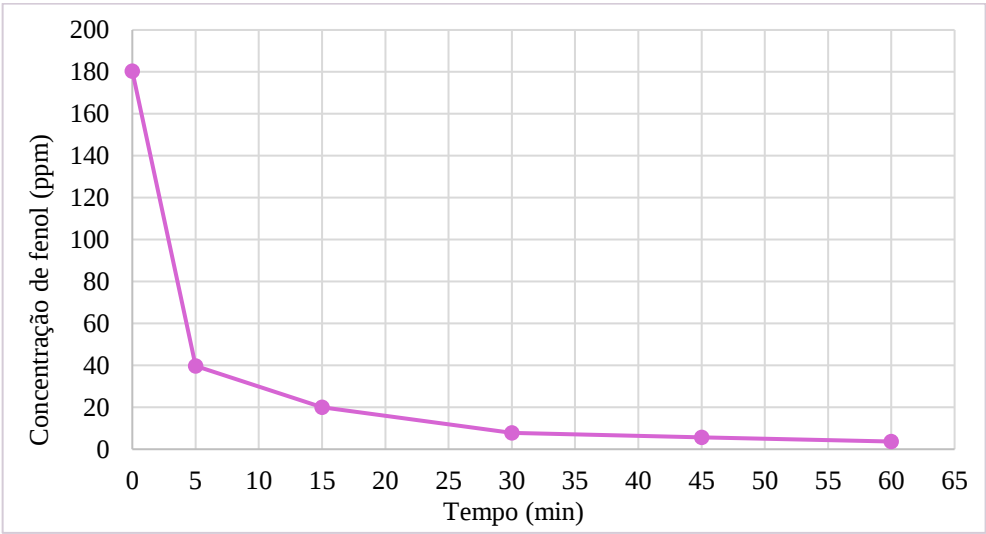
Tabela 8 - Resultados do processo FENTON (UV/VÍS)

Tempo (min)	Concentração do fenol (ppm)	Conversão do fenol (%)
0	156,74	0,00
5	44,34	71,71
15	17,18	89,04
30	16,89	89,22
45	15,14	90,34
60	08,86	94,38

Fonte: Autor, 2024.

A análise dos resultados obtidos revela que o processo FENTON, quando aplicado em altas concentrações, demonstrou uma eficiência satisfatória após 15 minutos de reação. É importante notar que as condições físicas do processo podem ter contribuído para essa alta eficiência. O Gráfico 8 ilustra o decaimento da concentração de fenol ao longo do tempo, proporcionando uma visualização clara da eficácia do processo.

Gráfico 8 - Conversão do fenol no processo FENTON (UV/VÍS)



Fonte: Autor, 2024.

É fundamental considerar que outros produtos das reações podem interferir na análise. Embora o comprimento de onda otimizado para a detecção desses componentes secundários não seja idêntico ao do fenol (273 nm), eles ainda podem emitir um valor mínimo que afeta a medição da concentração real do fenol. Consequentemente, essa análise deve ser interpretada como uma estimativa da concentração de fenol.

Para complementar e validar esses resultados, a análise de COT se faz necessária. O COT oferece uma medição mais precisa e abrangente, permitindo uma avaliação mais acurada da eficiência do processo de degradação de matéria orgânica. A combinação dessas duas técnicas analíticas proporciona uma compreensão mais completa e confiável do desempenho do método FENTON na conversão do fenol em meio aquoso.

4.1.2. Ensaio em branco (UV)

Nos experimentos conduzidos para investigar a interação direta entre a radiação UVC e o fenol em solução, foram empregadas duas configurações de irradiação luminosa: 95 W proveniente de uma lâmpada e 190 W proveniente de duas lâmpadas. A Figura 30 (a, b) ilustra a configuração do reator com esses dois sistemas.

Figura 30 - Configuração do reator de bancada para o ensaio em branco (UV)

(a) 95W de potência luminosa



(b) 190W de potência luminosa



Fonte: Autor, 2024.

Na primeira série de testes, utilizando 95 W de potência luminosa, os dados fornecidos pelo equipamento foram processados utilizando a Equação 18, resultando nos valores apresentados na Tabela 9.

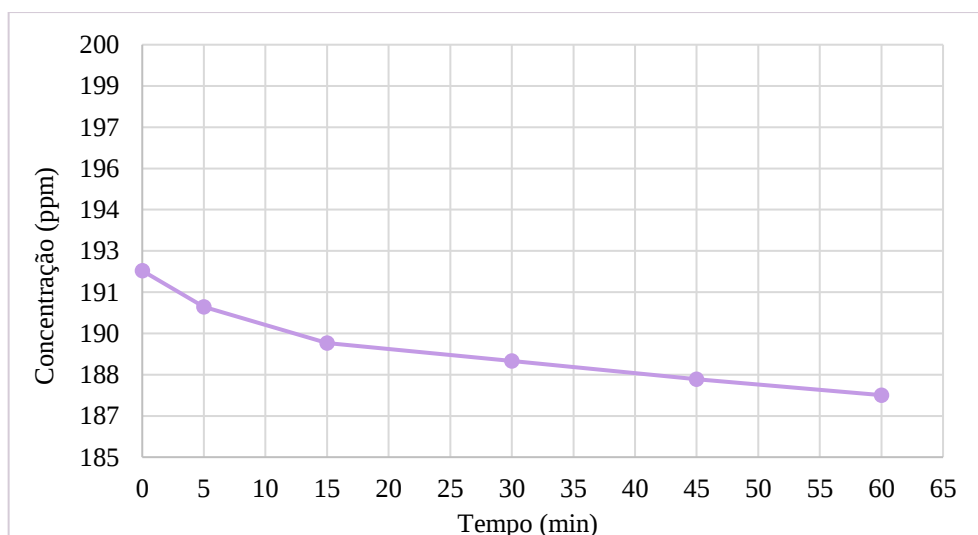
Tabela 9 - Resultados do ensaio em branco a 95W (UV/VÍS)

Tempo (min)	Concentração do fenol (ppm)	Conversão do fenol (%)
0	191,78	0,00
5	190,47	0,68
15	189,15	1,37
30	188,50	1,71
45	187,84	2,05
60	187,26	2,36

Fonte: Autor, 2024.

A análise dos resultados obtidos demonstra que o ensaio em branco (UV), utilizando uma potência de radiação de 95 W, apresentou uma eficiência crescente e contínua na conversão do fenol. Contudo, é importante ressaltar que, de modo geral, a aplicação isolada de radiação UVC em potências relativamente baixas não proporciona um impacto significativo na conversão do composto fenólico, uma vez que os resultados observados se encontram dentro da margem de erro experimental. O Gráfico 9 ilustra o decaimento da concentração de fenol ao longo do tempo.

Gráfico 9 - Conversão do fenol no ensaio em branco a 95W (UV/VÍS)



Fonte: Autor, 2024.

Na segunda série de testes, empregando 190 W de potência luminosa, os resultados podem ser observados na Tabela 10.

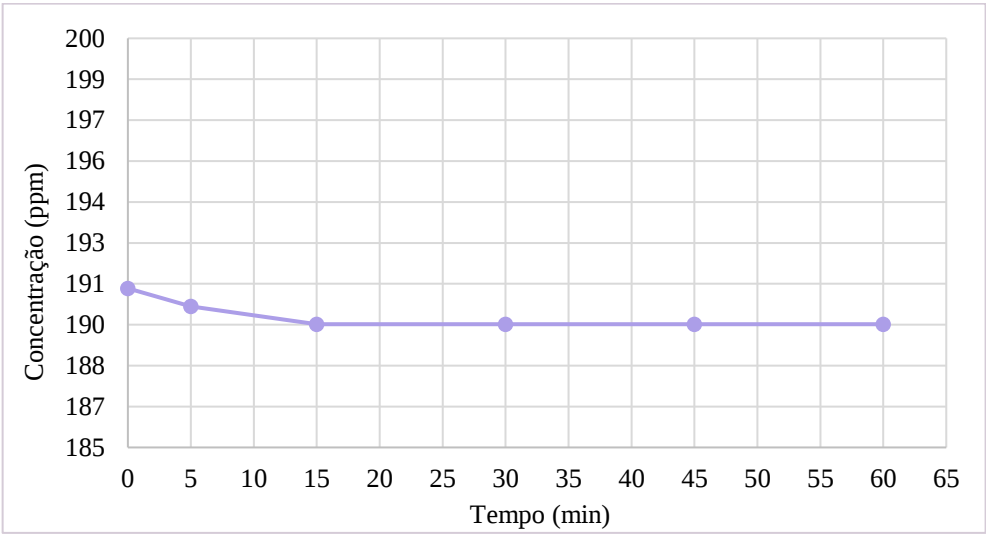
Tabela 10 - Resultados do ensaio em branco a 190W (UV/VÍS)

Tempo (min)	Concentração do fenol (ppm)	Conversão do fenol (%)
0	190,83	0,00
5	190,18	0,34
15	189,52	0,68
30	189,52	0,68
45	189,52	0,68
60	189,52	0,68

Fonte: Autor, 2024.

Os resultados indicam que o aumento para 190 W de radiação luminosa não proporcionou melhoria significativa no processo. Isso sugere que o uso de apenas uma lâmpada, em conjunto com o processo FENTON, poderia ser suficiente para atingir a eficiência desejada, atendendo aos padrões de lançamento estipulados pelos órgãos ambientais. O Gráfico 10 mostra o comportamento da concentração de fenol ao longo do tempo.

Gráfico 10 - Conversão do fenol no ensaio em branco a 190W (UV/VÍS)



Fonte: Autor, 2024.

É fundamental considerar a possível interferência de outros produtos das reações na análise. Embora o comprimento de onda otimizado para a detecção desses componentes secundários não seja idêntico ao do fenol (273 nm), eles podem afetar a medição da concentração real do fenol. Portanto, essa análise deve ser interpretada como uma estimativa da concentração de fenol.

4.1.3. FOTO-FENTON

No contexto dos experimentos realizados pelo método FOTO-FENTON, os estudos foram conduzidos utilizando uma única lâmpada de radiação UVC, emitindo 95W de potência. Os dados obtidos do equipamento, inicialmente sem unidade, foram processados utilizando a Equação 18, resultando nos valores apresentados na Tabela 11.

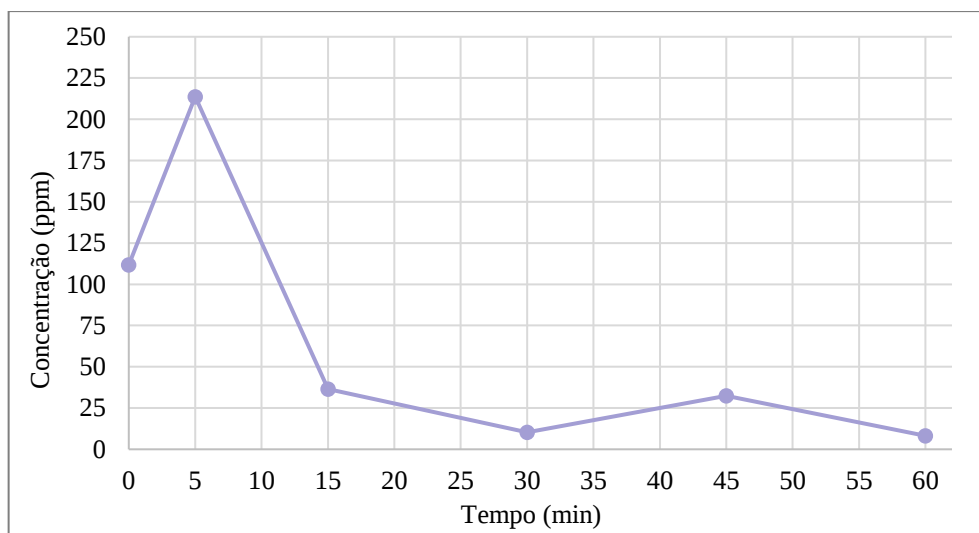
Tabela 11 - Resultados do processo FOTO-FENTON (UV/VÍS)

Tempo (min)	Concentração do fenol (ppm)	Conversão do fenol (%)
0	111,85	0,00
5	213,68	-91,04
15	36,45	67,42
30	10,25	90,84
45	32,36	71,07
60	8,20	92,67

Fonte: Autor, 2024.

O processo FOTO-FENTON demonstrou notável eficácia no reator de bancada, alcançando uma conversão aparente de fenol de até 90,84% após 30 minutos de reação. Essa elevada eficiência, observada em concentrações significativas dos reagentes, pode ser atribuída não apenas à conversão do fenol, mas também à formação de compostos intermediários, o que dificulta a determinação precisa da conversão real do composto alvo. É importante salientar que as condições físicas do processo podem ter influenciado alguns comportamentos atípicos nos resultados obtidos. A Gráfico 11 ilustra o decaimento da concentração de fenol em função do tempo de reação, proporcionando uma visualização clara da eficácia do processo FOTO-FENTON.

Gráfico 11 - Conversão do fenol no processo FOTO-FENTON (UV/VÍS)



Fonte: Autor, 2024.

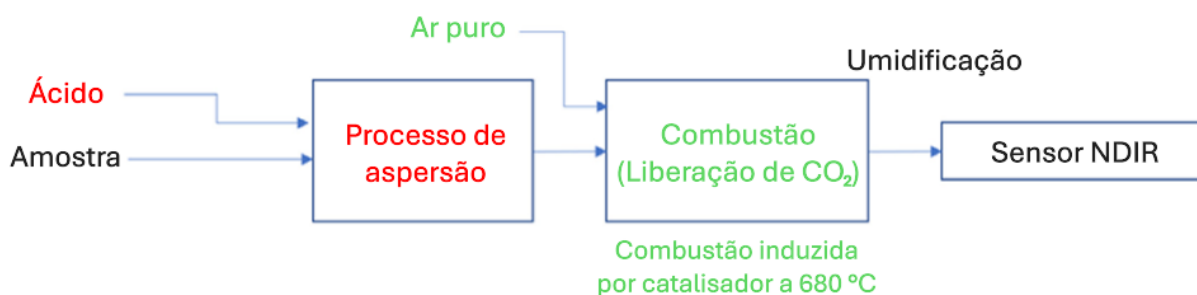
Para complementar e validar esses resultados, a análise de Carbono Orgânico Total se faz necessária. O COT oferece uma medição mais precisa e abrangente, permitindo uma avaliação mais acurada da eficiência do processo de degradação de matéria orgânica. A combinação dessas duas técnicas analíticas - a espectrofotometria UV/VIS e o COT - proporciona uma compreensão mais completa e confiável do desempenho do método FOTO-FENTON na conversão do fenol em meio aquoso.

4.2. Carbono Orgânico Total e Como é Analisado a Amostra

A análise de Carbono Orgânico Total representa um método fundamental na determinação da concentração de hidrocarbonetos em soluções aquosas. Em contraste com a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), o COT proporciona resultados quantitativos de alta precisão, destacando-se particularmente em cenários com baixa carga de material orgânico. Esta característica torna o COT especialmente adequado para a avaliação da eficácia dos Processos Oxidativos Avançados no tratamento terciário de efluentes.

O método *NPOC* (*Non-Purgeable Organic Carbon*), ilustrado na Figura 31, é frequentemente empregado para quantificar o carbono orgânico em amostras. Esta abordagem analítica oferece uma compreensão mais abrangente da degradação de matéria orgânica e da mineralização dos compostos orgânicos durante o processo de tratamento.

Figura 31 - Processo de determinação de COT



Fonte: SHETTY; GOYAL, 2022 (Adaptado).

4.2.1. FENTON

No contexto dos experimentos realizados pelo método FENTON, os resultados das análises COT deste experimento estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados do processo FENTON (COT)

Tempo (min)	Concentração de matéria orgânica (ppm)	Conversão de matéria orgânica (%)
0	156,20	0,00
5	138,80	11,14
15	131,00	16,13
30	113,96	27,04
45	74,88	52,06
60	72,80	53,39

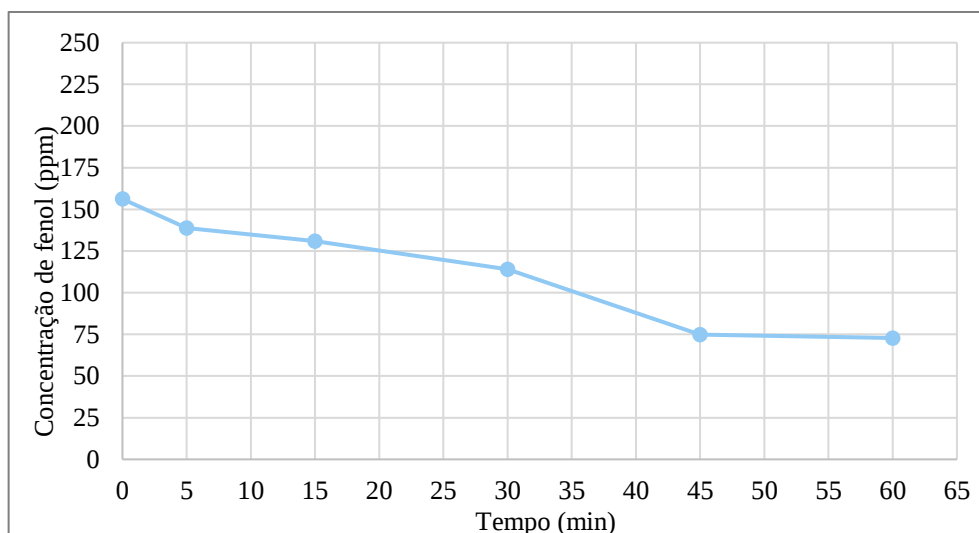
Fonte: Autor, 2024.

A análise dos dados obtidos no estudo do processo FENTON revelou aspectos significativos sobre sua eficácia na conversão do fenol em meio aquoso. Observou-se que a reação atinge uma eficiência superior a 50% somente após 45 minutos de processamento. Este comportamento pode ser atribuído à completa conversão do Fe^{2+} em Fe^{3+} neste período, bem como à formação de compostos intermediários que impedem a reação contínua com o H_2O_2 para a geração de radicais hidroxila.

Para potencializar a eficiência do processo, seria interessante considerar a extensão do tempo de reação além dos 45 minutos iniciais. Adicionalmente, sugere-se a implementação de uma dosagem periódica de Fe^{2+} após este período crítico. Esta abordagem permitiria avaliar possíveis mudanças na eficácia do processo, possivelmente aumentando a conversão do fenol e otimizando o desempenho global do reator químico.

Para uma visualização mais clara da eficácia do processo, o Gráfico 12 apresenta o decaimento da concentração de fenol ao longo do tempo. Estes resultados estão em consonância com a revisão bibliográfica realizada, validando a análise de UV/VIS previamente conduzida.

Gráfico 12 - Conversão do fenol no processo FENTON (COT)



Fonte: Autor, 2024.

A correlação entre os resultados de COT e as análises de UV/VIS reforça a confiabilidade dos métodos empregados. Esta convergência de dados não apenas valida as técnicas utilizadas, mas também oferece uma compreensão mais profunda da dinâmica do processo FENTON na degradação de matéria orgânica. Somente através de uma análise de *HPLC* seria possível confirmar quais compostos inorgânicos foram formados e a quantidade de compostos fenólicos ainda estariam presentes no efluente.

É importante ressaltar que, embora o processo FENTON tenha demonstrado eficácia, existe margem para aprimoramento. A observação de que a eficiência significativa só é alcançada após 45 minutos sugere que modificações no processo, como a introdução de catalisadores adicionais ou ajustes nas condições reacionais, poderiam potencialmente acelerar a taxa de degradação.

Estes achados fornecem uma base sólida para futuros estudos e otimizações do método FENTON, visando aumentar sua eficiência e aplicabilidade no tratamento de águas contaminadas com fenol. A combinação de diferentes técnicas analíticas, como UV/VIS e COT, provou ser uma abordagem robusta para a avaliação abrangente da eficácia do processo, oferecendo análises valiosas para o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de água mais eficientes.

4.2.2. Ensaio em branco (UV)

Como previamente explicado, nos experimentos destinados a investigar a interação direta entre a radiação UVC e o fenol em solução, foram utilizadas duas configurações de irradiação luminosa: 95 W proveniente de uma lâmpada e 190 W proveniente de duas lâmpadas.

As análises de Carbono Orgânico Total revelaram discrepâncias significativas quando comparadas às concentrações obtidas por espectrofotometria UV/VIS. Considerando que a solução inicial era composta apenas por água e fenol, cuja concentração foi quantificada previamente às análises, a magnitude dessas discrepâncias foi considerada excessivamente alta para ser atribuída a variações normais do processo ou erros experimentais aceitáveis.

Diante desta situação, tomou-se a decisão de considerar apenas os resultados da análise UV/VIS como válidos, descartando os dados obtidos pelo método COT. Esta escolha baseou-se na maior confiabilidade e consistência dos resultados espectrofotométricos em relação à composição conhecida da solução inicial.

Revisitando os resultados anteriores das análises UV/VIS para o processo UV, observa-se que o maior aproveitamento do processo foi relativamente modesto, atingindo 2,36%. Este resultado foi obtido no teste conduzido por 60 minutos, utilizando uma única lâmpada com potência de 95W.

É fundamental considerar os possíveis fatores que podem ter influenciado a análise de COT do fenol, resultando em valores iniciais inferiores a 20 ppm, quando na realidade foram utilizados valores iniciais de aproximadamente 154 ppm. Esta discrepância significativa pode ser atribuída a diversos fatores, entre os quais se destacam a volatilização do fenol e seu potencial degradação durante o período de armazenamento.

4.2.3. FOTO-FENTON

Os ensaios conduzidos pelo método FOTO-FENTON utilizaram uma única lâmpada de radiação UVC, emitindo 95W de potência. Os resultados das análises COT deste experimento estão apresentados na Tabela 13.

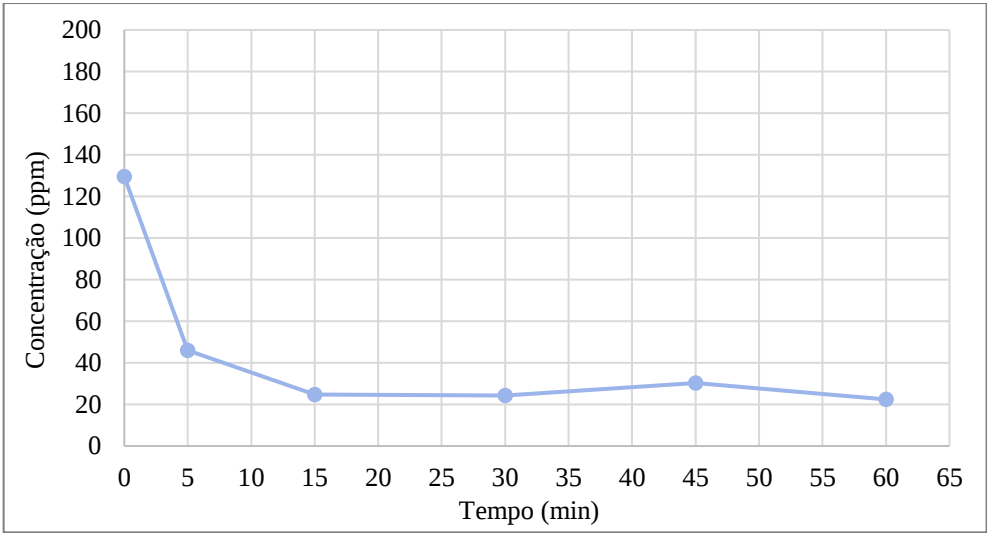
Tabela 13 - Resultados do processo FOTO-FENTON (COT)

Tempo (min)	Concentração de matéria orgânica (ppm)	Conversão de matéria orgânica (%)
0	129,54	0,00
5	45,98	64,51
15	24,68	80,95
30	24,30	81,24
45	30,35	76,57
60	22,40	82,71

Fonte: Autor, 2024.

A eficácia do processo FOTO-FENTON no reator de bancada foi notável, atingindo uma degradação de 80,95% em apenas 15 minutos de reação. Esta alta eficiência, observada em concentrações elevadas dos reagentes, demonstra o potencial significativo desta metodologia. No entanto, é crucial considerar que as condições físicas do processo podem ter influenciado alguns comportamentos incomuns nos resultados. O Gráfico 13 apresenta graficamente o decaimento da concentração de fenol ao longo do tempo, oferecendo uma visualização clara da eficácia do processo.

Gráfico 13 - Conversão do fenol no processo FOTO-FENTON (COT)



Fonte: Autor, 2024.

Estes resultados estão em consonância com a revisão bibliográfica realizada, validando a análise de UV/VIS previamente conduzida. Esta concordância demonstra que a metodologia de UV/VIS forneceu uma base sólida para identificar qual dos três testes apresentou o melhor desempenho.

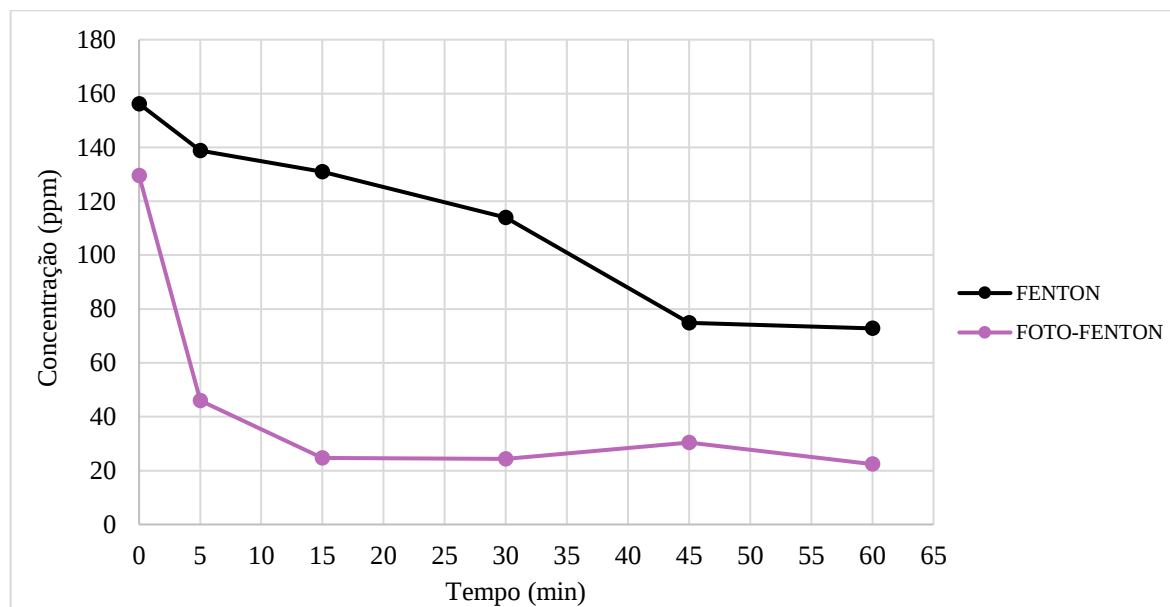
A correlação entre os resultados de COT e as análises de UV/VIS reforça a confiabilidade dos métodos empregados. Esta convergência de dados não apenas valida as técnicas utilizadas, mas também oferece uma compreensão mais profunda da dinâmica do processo FOTO-FENTON na degradação de matéria orgânica. Contudo, somente através de uma análise de *HPLC* seria possível confirmar quais compostos inorgânicos foram formados e a quantidade de compostos fenólicos ainda presentes no efluente.

Estes achados fornecem uma base sólida para futuros estudos e otimizações do reator como parte de um processo de tratamento de efluentes. Para aumentar sua eficiência, seria interessante a diminuição do diâmetro interno do tubo, visando um maior contato dos fótons com as moléculas dos reagentes, assim como a substituição dos tubos de borossilicato por quartzo, conhecido por permitir maior penetração da radiação. Além disso, pode-se estudar posteriormente a aplicabilidade de outros métodos de POAs, como $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, ozonização, entre outros.

4.2.4. Visão Geral

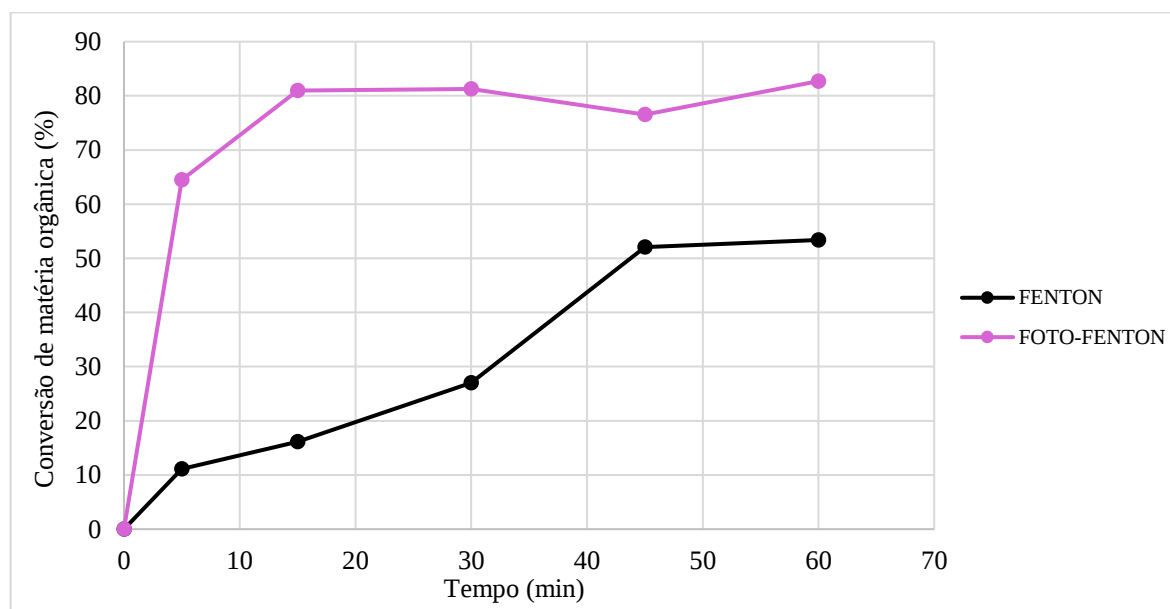
Por fim, é crucial contrastar os resultados dos processos FENTON e FOTO-FENTON para avaliar a eficiência do reator e identificar pontos de melhoria. O Gráfico 14 ilustra a sobreposição da conversão da matéria orgânica ao longo de 60 minutos de reação para ambos os métodos. O Gráfico 15, por sua vez, evidencia o contraste na eficiência de conversão, revelando uma diferença máxima de 64,82% aos 15 minutos de operação.

Gráfico 14 – Comparação da conversão do fenol nos processos FENTON e FOTO-FENTON (COT)



Fonte: Autor, 2024.

Gráfico 15 – Diferença de eficiência na conversão da matéria orgânica entre os processos FENTON e FOTO-FENTON (COT)



Fonte: Autor, 2024.

Este ponto representa o ápice de eficiência do reator desenvolvido, onde o processo FOTO-FENTON demonstrou uma influência significativa de quase 65% na conversão da matéria orgânica. Para aprimorar estes resultados, sugere-se a avaliação de modificações no

design do reator, como a redução do diâmetro dos tubos e a adição de calhas ao seu redor para aumentar a difusão da radiação UV. Além disso, considera-se a possibilidade de substituir o material dos tubos cilíndricos, optando pelo quartzo em vez do borossilicato. O quartzo é amplamente utilizado em aplicações industriais de tratamento de efluentes devido à sua baixa refração em comparação com o borossilicato, o que poderia potencializar ainda mais a eficiência do processo FOTO-FENTON no reator fotoquímico de bancada.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados experimentais demonstraram a eficácia variada dos Processos Oxidativos Avançados na degradação de matéria orgânica. O processo FENTON, um método tradicional de POA, apresentou uma degradação razoável, atingindo mais de 50% de remoção em uma hora de reação, conforme análise de COT. O processo UV, utilizando uma única lâmpada UVC de 95W, mostrou-se uma alternativa energeticamente eficiente. Destacou-se o processo FOTO-FENTON, com resultados notavelmente positivos, alcançando cerca de 80% de remoção nos primeiros 15 minutos de tratamento. Embora o valor final de COT (aproximadamente 25 ppm) expresse o resultado da matéria orgânica como um todo, é necessário um estudo quantitativo mais aprofundado para determinar a concentração específica de fenol e verificar sua conformidade com o padrão CONAMA para emissão de efluentes (0,5 ppm). Concluiu-se que há potencial para aprimoramento do reator, visando sua aplicação em escala industrial e o atendimento às normas ambientais vigentes.

REFERÊNCIAS

ADEBAJO, M. O. et al. Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties. *Journal of Porous Materials*, 2003.

AGILENT. The Basics of UV/Vis Spectrophotometry. Disponível em: <<https://www.agilent.com/cs/library/primers/public/primer-uv-vis-basics-5980-1397en-agilent.pdf>>. Acesso em: 13 dez. 2024. 2021.

AHMAD, A. L.; MAJID, M. A.; OOI, B. S. Functionalized PSf/SiO₂ nanocomposite membrane for oil-in-water emulsion separation. *Desalination*, v. 268, n. 1–3, p. 266–269, 2011.

AHMARUZZAMAN, M. et al. Phenolic compounds in water: From toxicity and source to sustainable solutions – An integrated review of removal methods, advanced technologies, cost analysis, and future prospects. *Journal of environmental chemical engineering*, v. 12, n. 3, p. 112964, 2024.

AL-SHAMRANI, A. A.; JAMES, A.; XIAO, H. Destabilisation of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation. *Water research*, v. 36, n. 6, p. 1503–1512, 2002.

ANP-AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/arquivos-anuario-estatistico-2021/anuario-2021.pdf>>. Acesso: 13 dez. 2024. 2021.

ARAÑA, J. et al. Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the photo-FENTON reaction, mechanism study by FTIR-ATR. *Chemosphere*, v. 44, n. 5, p. 1017–1023, 2001.

ARRIAGADA, A. et al. Solar-driven gasification for syngas production at low temperatures using a rotary hybrid porous media reactor. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland)*, v. 495, n. 153011, p. 153011, 2024.

BANAT, F. A. et al. Adsorption of phenol by bentonite. *Environmental pollution (Barking, Essex)*, v. 107, n. 3, p. 391–398, 2000.

BRAILE, P. M. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. 1993.

CAPODAGLIO, A. G. Critical perspective on advanced treatment processes for water and wastewater: AOPs, ARPs, and AORPs. *Applied sciences (Basel, Switzerland)*, v. 10, n. 13, p. 4549, 2020.

CARBAJO, J. et al. Increasing Photo-FENTON process Efficiency: The effect of high temperatures. *Separation and purification technology*, v. 271, n. 118876, p. 118876, 2021.

CASTRO, L. A. S. et al. FOTO REATOR SOLAR PARA REMOÇÃO DE POLUENTES E DESINFECÇÃO DE ÁGUA: CRITÉRIOS DE PROJETO E MONTAGEM. *Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Anais...São Paulo: Editora Edgard Blücher*, 2015.

CHERYAN, M.; RAJAGOPALAN, N. Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction. *Journal of membrane science*, v. 151, n. 1, p. 13–28, 1998.

CONAMA. Resolução nº 393, de 08 de Agosto de 2007.

CONAMA. Resolução nº 420, de 28 de Dezembro de 200.

CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current pollution reports*, v. 1, n. 3, p. 167–176, 2015.

EASTON, T.; KOUTSOS, V.; CHATZISYMEON, E. Removal of polyester fibre microplastics from wastewater using a UV/H₂O₂ oxidation process. *Journal of environmental chemical engineering*, v. 11, n. 1, p. 109057, 2023.

FIORENTINO, A. et al. Fe³⁺-IDS as a new green catalyst for water treatment by photo-FENTON process at neutral pH. *Journal of environmental chemical engineering*, v. 9, n. 6, p. 106802, 2021.

GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Redesigning electrochemical-based FENTON processes: An updated review exploring advances and innovative strategies using phenol degradation as key performance indicator. *Applied Catalysis O: Open*, v. 194, n. 206980, p. 206980, 2024.

GEORGE, S. C. et al. Comparison of palaeo oil charges with currently reservoired hydrocarbons using molecular and isotopic analyses of oil-bearing fluid inclusions: Jabiru oil field, Timor sea. *The APPEA journal*, v. 37, n. 1, p. 490, 1997.

GOLDSTEIN, S.; MEYERSTEIN, D.; CZAPSKI, G. The FENTON reagents. *Free radical biology & medicine*, v. 15, n. 4, p. 435–445, 1993.

GONZALEZ-OLMOS, R. et al. Fe-zeolites as heterogeneous catalysts in solar FENTON-like reactions at neutral pH. *Applied catalysis. B, Environmental*, v. 125, p. 51–58, 2012.

GOTI, G. et al. The impact of UV light on synthetic photochemistry and photocatalysis. *Nature chemistry*, v. 16, n. 5, p. 684–692, 2024.

HOSSAIN, M. F. Sustainable Design and Build Building, Energy, Roads, Bridges, Water and Sewer Systems. *Sustainable Design and Build Building*, p. 301–418, 2019.

HÜBNER, U. et al. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - Guidance for systematic future research. *Heliyon*, v. 10, n. 9, p. e30402, 2024.

ICHIKAWA, T. Electrical demulsification of oil-in-water emulsion. *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*, v. 302, n. 1–3, p. 581–586, 2007.

IGLESIAS, A. et al. Challenges to manage the risk of water scarcity and climate change in the Mediterranean. *Water resources management*, v. 21, n. 5, p. 775–788, 2007.

JO, W.-K.; PARK, G. T.; TAYADE, R. J. Synergetic effect of adsorption on degradation of malachite green dye under blue LED irradiation using spiral-shaped photocatalytic reactor: Photocatalytic degradation of malachite green dye under blue LED irradiation. *Journal of chemical technology and biotechnology* (Oxford, Oxfordshire: 1986), v. 90, n. 12, p. 2280–2289, 2015.

KAZEMI HAKKI, H.; ALLAHYARI, S. Intensification of photocatalytic wastewater treatment using a novel continuous microcapillary photoreactor irradiated by visible LED lights. *Genie des procedes* (Chemical engineering and processing), v. 175, n. 108937, p. 108937, 2022.

KIM, H. et al. Hierarchical optofluidic microreactor for water purification using an array of TiO₂ nanostructures. *npj clean water*, v. 5, n. 1, 2022.

KNEISSL, M. et al. The emergence and prospects of deep-ultraviolet light-emitting diode technologies. *Nature photonics*, v. 13, n. 4, p. 233–244, 2019.

KWON, G. et al. On-demand separation of oil-water mixtures. *Advanced materials* (Deerfield Beach, Fla.), v. 24, n. 27, p. 3666–3671, 2012.

LEBLEBICI, M. E. et al. Computational modelling of a photocatalytic UV-LED reactor with internal mass and photon transfer consideration. *Chemical engineering journal* (Lausanne, Switzerland: 1996), v. 264, p. 962–970, 2015.

LIN, Y. et al. The profound review of FENTON process: What's the next step? *Journal of environmental sciences* (China), v. 147, p. 114–130, 2025.

MAKKAWI, Y. et al. Solar-thermal conversion of biomass: Principles of solar concentrators/reactors, reported studies, and prospects for large-scale implementation. *Fuel processing technology*, v. 264, n. 108139, p. 108139, 2024.

MUKHERJEE, J. et al. Advanced oxidation process for the treatment of industrial wastewater: A review on strategies, mechanisms, bottlenecks and prospects. *Chemosphere*, v. 345, n. 140473, p. 140473, 2023.

NIST OFFICE OF DATA; INFORMATICS. Phenol. National Institute of Standards and Technology. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=108-95-2>>. Acesso em: 13 dez. 2024. 2023.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos FENTON e FOTO-FENTON. *Química nova*, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, S. J. R.; PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 944–951, 1992.

OKAMOTO, K.-I. et al. Kinetics of Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over Anatase TiO₂ Powder. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 58, n. 7, p. 2023–2028, 1985^a.

OKAMOTO, K.-I. et al. Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO₂ Powder. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 58, n. 7, p. 2015–2022, 1985^b.

OKI, T.; KANAE, S. Global hydrological cycles and world water resources. *Science* (New York, N.Y.), v. 313, n. 5790, p. 1068–1072, 2006.

PETERS, C. A.; HALLMANN, C.; GEORGE, S. C. Phenolic compounds in oil-bearing fluid inclusions: Implications for water-washing and oil migration. *Organic geochemistry*, v. 118, p. 36–46, 2018.

Phenol. Disponível em:

<<https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxFAQs/ToxFAQsDetails.aspx?faqid=147&toxid=27>>. Acesso em: 13 dez. 2024. 2008.

PINAUD, B. A. et al. Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry. *Energy & environmental science*, v. 6, n. 7, p. 1983, 2013.

PUBCHEM. Phenol. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/phenol>>. Acesso em: 13 dez. 2024.

REIS, P. M. et al. Optimization of FENTON process conditions in winery wastewaters treatment followed by ion exchange process to recover iron. *Journal of industrial and engineering chemistry*, v. 129, p. 365–372, 2024.

RÍOS, G.; PAZOS, C.; COCA, J. Destabilization of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants. *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*, v. 138, n. 2–3, p. 383–389, 1998.

RODRÍGUEZ, M.; BUSSI, J.; ANDREA DE LEÓN, M. Application of pillared raw clay-base catalysts and natural solar radiation for water decontamination by the photo-FENTON process. *Separation and purification technology*, v. 259, n. 118167, p. 118167, 2021.

RUBIO, J.; SOUZA, M. L.; SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals engineering*, v. 15, n. 3, p. 139–155, 2002.

SAN JUAN-GARISADO, Y. et al. Optimization of the Photo-FENTON process for the effective removal of chemical oxygen demand and phenols in portable toilet wastewater: A treatment study under real world conditions. *Heliyon*, v. 10, n. 15, p. e35286, 2024.

SHANNON, M. A. et al. Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, v. 452, n. 7185, p. 301–310, 2008.

SHETTY, A.; GOYAL, A. Total organic carbon analysis in water – A review of current methods. *Materials today: proceedings*, v. 65, p. 3881–3886, 2022.

SPINKS, J. W. T. et al. *An Introduction to Radiation Chemistry*, 3rd ed. Em: Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. Nova York; Santa Maria, RS, Brasil, v: John Wiley & Sons, 1990. v. 18p. 79–91.

SUBRAMANIAN, M.; KANNAN, A. Photocatalytic degradation of phenol in a rotating annular reactor. *Chemical engineering science*, v. 65, n. 9, p. 2727–2740, 2010.

SYCHEV, A. Y.; ISAK, V. G. Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the oxidation of organic substrates. *Russian chemical reviews*, v. 64, n. 12, p. 1105–1129, 1995.

TEIXEIRA, S. et al. Photocatalysis: Reusable photocatalytic optical fibers for underground, deep-sea, and turbid water remediation (global challenges 3/2018). *Global challenges* (Hoboken, NJ), v. 2, n. 3, p. 1870030, 2018.

VALDÉS, C. et al. A characterization of the two-step reaction mechanism of phenol decomposition by a FENTON reaction. *Chemical physics letters*, v. 640, p. 16–22, 2015.

WANG, D. et al. Engineering and modeling perspectives on photocatalytic reactors for water treatment. *Water research*, v. 202, n. 117421, p. 117421, 2021.

WU, P. et al. Theoretical study of mechanism and kinetics for the addition of hydroxyl radical to phenol. *Science China. Chemistry*, v. 55, n. 2, p. 270–276, 2012.

YILDIZ, S.; ŞENTÜRK, İ.; CANBAZ, G. T. Degradation of phenol and 4-chlorophenol from aqueous solution by FENTON, photo-FENTON, sono-FENTON, and sono-photo-FENTON methods. *Journal of the Iranian Chemical Society*, v. 20, n. 1, p. 231–237, 2023.

ZAHEDI, A. et al. Design and construction of a new dual CHP-type renewable energy power plant based on an improved parabolic trough solar collector and a biofuel generator. *Renewable energy*, v. 135, p. 485–495, 2019.

ZHANG, R.; LIU, Z. Removal efficiency and mechanism of photo-FENTON degradation of tetracycline by MoS₂/MIL101(Fe) nanocomposites. *Chemosphere*, v. 364, n. 143052, p. 143052, 2024.