

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 45

P

P

E

Q



TESE

*ESTUDO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE  
EFLUENTES LÍQUIDOS CONTENDO HIDROQUINONA POR  
PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO COM PERÓXIDO DE  
HIDROGÊNIO*



## **PROGRAMA PRH-ANP/MCT**

**PRH-28**

# **ENGENHARIA DE PROCESSAMENTO QUÍMICO DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS**

***ESTUDO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES  
LÍQUIDOS CONTENDO HIDROQUINONA POR PROCESSO PROCESSO  
OXIDATIVO AVANÇADO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO***

**Jailson Rolim Teodosio**

**Tese de Doutorado**

**Orientador**

**Prof. Mohand Benachour, Dr.**

**Setembro de 2015**

## *Tese de Doutorado*

**PRH - ANP/MCT – PRH-28**

### **ESTUDO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS CONTENDO HIDROQUINONA POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**



Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental, Processos Químicos Industriais, Reatores Químicos e Tecnologia de Petróleo e Gás Natural

Orientador: Profº DSc. Mohand Benachour – DEQ (UFPE)

**JAILSON ROLIM TEODOSIO**

Recife, Setembro/2015

Catalogação na fonte  
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

T314e Teodosio,Jailson Rolim.  
Estudo e otimização do processo de tratamento de efluentes líquidos contendo hidroquinona por processo oxidativos avançado com peróxido de hidrogênio/Jailson Rolim Teodosio. - Recife: O Autor, 2015.  
94 folhas, il.

Orientador:Profº. DSc. Mohand Benachour.  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.  
CTG.Programa de Pós-graduação emEngenharia Química, 2015.  
Inclui Referências.

1.Engenharia Química. 2.Efluentes Orgânicos. 3.Delineamento de experimentos. 4.Oxidação Avançada. 5. Radicais Livres.I.Benachour, Mohand (Orientador). II.Título.

660.2 CDD (22. ed.)

UFPE/BCTG/2015-278

# **JAILSON ROLIM TEODOSIO**

## **ESTUDO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS CONTENDO HIDROQUINONA POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

Linha de Pesquisa: Tecnologia do Petróleo e Gás Natural

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 21 de setembro de 2015 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

Profº.Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE

---

Profº.Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho/DEQ-UFPE

---

Profº.Dr. Luiz Stragevitch/DEQ-UFPE

---

Profa.Dra Samara Alvachian Cardoso Andrade/DEQ-UFPE

---

Profa.Dra. Yana Batista Brandão/UACSA-URFPE

---

Profº.Dr. Valdemir Alexandre dos Santos/DQ-UNICAP

**Dedico este trabalho aos meus Pais (in memoriam),  
aos meus Irmãos e a minha Esposa.**

---

## Agradecimentos

À minha família em especial ao meu Pai, José Vicente, e a minha Mãe, Maria José, responsáveis por tudo de bom na minha vida.

A minha Esposa Maria Auxiliadora pelo apoio, dedicação, companheirismo e compreensão em todos os momentos.

Ao Prof. Mohand Benachour pelos ensinamentos, discussões, críticas, entrega, dedicação e apoio incondicional durante o decorrer deste trabalho.

A todos àqueles que fizeram e fazem parte da equipe deste projeto de pesquisa, Yana, Julierme, Fernando o meu muito obrigado.

Aos companheiros do PPEQ, Hilário, Julierme, Josemar, Sávio, RapHael, Wagner e Isaias, Kassandra obrigado pelas trocas de idéias e incentivo durante todo este percurso.

A todos os Professores, Técnicos e pessoal de apoio que fazem o LPC do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

Ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da UFPE pela oportunidade em cursar este mestrado. Aos Professores do Programa pelos conhecimentos transmitidos.

À Petrobrás pelo aporte financeiro, sem o qual este projeto não se realizaria.

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo – ANP** – e da **Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP** – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 28**, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE - Engenharia de Processamento Químico de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Aos meus colegas e a todos àqueles que fizeram e fazem parte do PRH – 28, em especial à Professora Celmy Barbosa, pelo empenho e dedicação como Coordenadora do PRH – 28

*"Nunca ore suplicando cargas  
mas leves e sim ombros mais  
fortes"*

*(PPhillips      Brooks)*

## RESUMO

A hidroquinona (HQ) e o catecol (CT) são classificados como poluentes emergentes encontrados sendo encontrados em efluentes de várias indústrias entre as quais as farmacêuticas, químicas e petroquímicas. Diversos processos são empregados no tratamento destes tipos de compostos fenólicos orgânicos altamente tóxicos. Dentre estes processos, os processos oxidativos avançados (POAs) destacam-se pelos seus excelentes resultados na degradação e mineralização de poluentes recalcitrantes como a HQ e o CT. No presente trabalho foi estudado em um reator batelada laboratorial a otimização do processo de degradação (DEG) e conversão do carbono orgânico total (CCOT) da hidroquinona e do catecol por processo oxidativo avançado utilizando o peróxido de hidrogênio como fonte geradora de radicais livres (hidroxila,  $\cdot\text{OH}$ ). A técnica estatística de delineamento de experimento foi utilizada para otimização do processo e na avaliação dos efeitos das variáveis operacionais, potencial hidrogeniônico inicial do meio reacional ( $pH$ ), temperatura do efluente líquido (T), vazão do ar de alimentação ( $Q_{AR}$ ) e razão estequiométrica molar orgânico tóxico/peróxido de hidrogênio ( $R_{H2O2}$ ), sobre o processo de degradação e mineralização (CCOT) do orgânico tóxico. As variáveis operacionais que se mostraram mais importantes tanto para a degradação da hidroquinona como para a Conversão do Carbono Orgânico Total foram a temperatura do efluente líquido (T), o  $pH$  inicial do meio reacional e a razão estequiométrica molar hidroquinona/peróxido de hidrogênio ( $R_{H2O2}$ ) onde as taxas alcançadas ao final da pesquisa foram de aproximadamente 100% e 80 % para a degradação (DEG) e para a mineralização (CCOT), respectivamente. As condições ótimas encontradas ( $pH = 9,3$ ,  $T = 90^\circ\text{C}$ ,  $R_{H2O2} = 110\%$  e  $Q_{AR} = 50\text{ Lh}^{-1}$ ) para o processo de tratamento da hidroquinona foram aplicadas ao catecol alcançando valores de degradação de 100% e de mineralização 89,5% para este orgânico tóxico. O modelo cinético adotado para descrever o perfil da conversão do carbono orgânico total, residual, para os dois orgânicos tóxicos (HQ e CT), foi o LKM (Lumped Kinetic Model, em inglês), o qual dividiu as espécies químicas em dois grupos (refratários e não refratários), sendo determinadas as constantes cinéticas da reação e obtendo-se uma boa representação do perfil da fração residual dos compostos orgânicos analisados. Na etapa final desta pesquisa, foi utilizada a modelagem via Redes Neurais Artificiais (RNAs) para predizer os resultados experimentais da conversão do carbono orgânico total em função do tempo, onde foram obtidos bons resultados.

**Palavras-chave:** Efluentes orgânicos, Delineamento de experimentos, Oxidação Avançada, Radicais livres, RNA.

## ABSTRACT

Hydroquinone (HQ) and catechol (CT) are emerging *p*Henolic pollutants found in the liquid effluents from many *p*Harmaceutical, chemical and petrochemical industries. A number of processes are used to treat these types of highly toxic organic *p*Henolic compounds. Among these processes, advanced oxidation processes (AOPs) attract attention because of their excellent results in the degradation and mineralization of recalcitrant pollutants such as HQ and CT. The present work reports on the use of a laboratory batch reactor to optimize the degradation process (DEG) and the conversion of total organic carbon (CCOT) from hydroquinone and catechol by an advanced oxidation process using hydrogen peroxide as a source of free radicals (hydroxyl,  $\cdot\text{OH}$ ). A statistical technique for designing the experiment was used to optimize the process and to assess the effects of the operating variables: initial hydrogenionic potential of the reaction medium (*pH*), temperature of the liquid effluent (T), air flow supply ( $Q_{\text{AR}}$ ) and stoichiometric molar ratio of organic toxic / hydrogen peroxide ( $R_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ) on the process of degradation and mineralization (CCOT) of toxic organic compounds. Among the operating variables that were more important for the degradation of hydroquinone were the initial *pH* of the reaction medium, the stoichiometric molar ratio of organic toxic / hydrogen peroxide ( $R_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ) and the temperature of the liquid effluent (T) where the degradation rates achieved at the end of the study were 100%. For conversion of the total organic carbon - CCOT rates were achieved of about 80% for hydroquinone mineralization, the most important operating variables being temperature, the initial *pH* of the reaction medium and the stoichiometric molar ratio ( $R_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ). The optimum conditions for the hydroquinone treatment process ( $pH = 9.3$ ,  $T = 90^\circ\text{C}$ ,  $R_{\text{H}_2\text{O}_2} = 110\%$  and  $Q_{\text{AR}} = 50\text{L h}^{-1}$ ) were applied to catechol reaching values of 100% for degradation and 89.5% for mineralization, for this toxic organic. The kinetic model used to describe the profile of the conversion of the total organic carbon remaining for the two-toxic organic compounds (HQ and CT) was LKM (Lumped Kinetic Model in English), which divides the chemical species into two groups (refractory and non-refractory), to determine the kinetic constants of the reaction and provide an accurate representation of the profile of the residual fraction of the organic compounds examined. In the final step of this research, modeling by means of Artificial Neural Networks (ANNs) was used to predict the experimental results of total organic carbon conversion in function of time.

Keywords: Organic effluents, Experiment Design, Advanced Oxidation, Free Radicals, RNA.

## Sumário

RESUMO .....	i
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	iv
LISTA DE SIMBOLOS .....	v
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA .....	4
2.1. Contaminantes Emergentes .....	4
2.2. Contaminantes Fenólicos na Indústria Petrolífera.....	4
2.3. Contaminação por Hidrocarbonetos monoaromáticos .....	5
2.4. Catecol .....	6
2.5. Hidroquinona.....	6
2.6. Contaminação por Catecol e Hidroquinona .....	7
2.7. Mecanismo de Oxidação da Hidroquinona .....	10
2.8. Principais Processos de Tratamento de Efluentes Líquidos Contaminados com Poluentes Orgânicos Fenólicos.....	11
2.8.1. Processos Físicos .....	12
2.8.2. Processos Biológicos .....	13
2.8.3. Processos Químicos .....	14
2.8.3.1. Processos Oxidativos Avançados .....	14
2.8.3.2. Processos homogêneos .....	18
2.8.3.2.1. Peróxido de Hidrogênio ( $H_2O_2$ ) .....	18
2.8.3.2.2. Ozônio .....	19
2.8.3.2.3. Peróxido de hidrogênio/UV ( $H_2O_2/ UV$ ) .....	20
2.8.3.2.4. Foto – Fenton ( $H_2O_2/Fe/UV$ ) .....	21
2.8.3.2.5. Tratamento Térmico de Contato Direto (DiCTT) .....	21
2.8.3.3. Processos heterogêneos.....	23
2.8.3.3.1. Fotocatálise heterogênea .....	23
2.8.3.3.2. Oxidação Úmida (Wet Ar Oxidation - WAO) .....	23
2.9. Planejamento Experimental .....	24
2.9.1. Delineamento de Experimentos .....	24
2.9.2. Planejamento fatorial .....	26
2.9.3. Planejamento Fatorial Completo .....	26
2.9.4. Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e Curva de Contorno (CC) .....	27
2.9.4.1. Método do Gradiente Ascendente ou Descendente (Steepest Ascent or descent) .....	28
2.9.5. Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) .....	29
2.9.5.1. Adição de Pontos Centrais .....	29
2.9.5.2. Adição de Pontos Axiais.....	30
2.9.6. Modelagem com o uso de Redes Neurais Artificiais (RNAs) .....	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	36
3.1. Materiais .....	36
3.1.1. Reagentes .....	36
3.1.2. Equipamentos.....	36
3.2. Metodologia .....	36
3.2.1. Escolha das variáveis do processo .....	36
3.3. Definição das Variáveis Resposta .....	37
3.3.1. Conversão do Carbono Orgânico Total – <i>CCOT</i> .....	37
3.3.1.1. Mineralização.....	37
3.3.2. Degradação do Composto Orgânico – <i>DEG</i> .....	38
3.3.3. Definições de parâmetros de operação e magnitudes calculadas.....	38
3.3.4. Avaliação da estabilidade da hidroquinona com a temperatura .....	38

3.4. Cinética de Oxidação da Hidroquinona e do Catecol em Reator Batelada de Bancada .....	39
3.4.1. Aparato Experimental .....	39
3.4.2. Metodologia Experimental .....	40
3.5. Técnicas Analíticas.....	40
3.5.1. Carbono Orgânico Total (COT).....	40
3.5.2. Cromatografia em fase Líquida de Alta Eficiência (CLAE) .....	41
3.6. Técnicas estatísticas.....	41
3.6.1 Fatorial Completo.....	42
3.6.2. Método da Máxima Inclinação Ascendente (3º Etapa).....	42
3.6.2.1. Cálculo de $x_i$ e $\Delta x_i$ .....	43
3.6.3. Planejamento fatorial ( $2^2$ ) – 4º Etapa.....	44
3.6.4. Delineamento Composto Central Rotacioanal - DCCR.....	44
3.7. Validação das Condições Ótimas .....	45
3.7.1. Modelagem Cinética .....	45
3.7.1.1. Modelo Cinético Agrupado (Lumped Kinetic Model, LKM) .....	46
3.8. Modelagem do Processo via Redes Neurais Artificiais.....	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	48
4.1. Avaliação da estabilidade da mineralização da hidroquinona à temperatura de processo .....	48
4.2. Análise Estatística para a Variável Resposta <i>CCOT</i> .....	49
4.2.1. Fatorial Completo .....	49
4.2.2. Diagrama de Pareto.....	50
4.2.3. Análise de Variância para a Variável Resposta <i>CCOT</i> .....	51
4.2.4. Superfícies de Contorno e de Resposta para a Variável <i>CCOT</i> .....	51
4.3. Análise da Variância - Degradação do efluente ( <i>DEG</i> ) .....	53
4.4. Superfícies de Resposta e Curva de Contorno (Variável <i>DEG</i> ) .....	55
4.5. Método da Máxima Inclinação Ascendente - MMIA.....	57
4.6. 3ª ETAPA – Planejamento Fatorial $2^2$ .....	59
4.7. Análise para a variável COT .....	60
4.8. Delineamento Composto Central Rotacional .....	62
4.8.1. Análise para a variável COT .....	63
4.8.2. Otimização para a <i>CCOT</i> (Função Desejabilidade - Desirability) .....	64
4.8.3. Ensaio no Ponto Ótimo .....	65
4.8.4. Cinética da Mineralização da Hidroquinona .....	66
4.9. Ensaio no Ponto Ótimo para o Catecol .....	68
4.9.1. Cinética da Mineralização do Catecol .....	69
4.10. Modelagem do Processo via Redes Neurais Artificiais.....	71
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	77
5.1. Conclusões.....	77
5.1.1. Estudos e modelagem do Processo de Oxidação Avançada em reator batelada: ..	77
5.2. Sugestões para trabalhos futuros: .....	77
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	79

## Índice de Figuras

Figura 1 - Fórmula estrutural do catecol.....	6
Figura 2 - Fórmula estrutural da hidroquinona.....	7
Figura 3 - Formação de catecol e hidroquinona a partir do fenol.....	8
Figura 4 - Cinética da reação de oxidação da hidroquinona (CONNORS, <i>et al.</i> , 1986).....	10
Figura 5 – Oxidação da hidroquinona (HQ) a benzoquinona (BQ) e a semiquinona (SQ).....	11
Figura 6 - Organograma com os métodos de tratamento de efluentes .....	12
Figura 7 - Princípio da tecnologia “DiCTT” .....	22
Figura 8 – a) Rede camadas acíclica; b) Rede camada cíclica ou recursiva. ....	31
Figura 9 - Representação de um neurônio j da estrutura da rede. ....	32
Figura 10 - Reator Parr, modelo 4848. ....	39
Figura 11 – Esquema proposto para oxidação da hidroquinona.....	46
Figura 12 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados; Variável: CCOT.....	49
Figura 13 - Superfície de Resposta para a CCOT em função do pH e da temperatura .....	52
Figura 14 - Superfície de Contorno para a CCOT em função do pH e da temperatura.....	52
Figura 15 - Superfície de Resposta para a CCOT em função das variáveis pH e $R_{H2O2}$ .....	52
Figura 16 - Superfície de Contorno para a CCOT em função das variáveis pH e $R_{H2O2}$ .....	52
Figura 17 - Superfície de Resposta para a CCOT em função das variáveis $R_{H2O2}$ e T .....	53
Figura 18 - Superfície de Contorno para a CCOT em função das variáveis $R_{H2O2}$ e T .....	53
Figura 19 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados; Variável: DEG.....	54
Figura 20 - Superfície de Resposta para a DEG em função do pH e da temperatura .....	55
Figura 21 - Superfície de Contorno para a DEG em função do pH e da temperatura.....	55
Figura 22 - Superfície de Resposta para DEG em função das variáveis pH e $R_{H2O2}$ .....	56
Figura 23 - Superfície de Contorno para a DEG em função das variáveis pH e $R_{H2O2}$ .....	56
Figura 24 - Superfície de Resposta para a DEG em função das variáveis $R_{H2O2}$ e T .....	56
Figura 25 - Superfície de Contorno para a DEG em função das variáveis $R_{H2O2}$ e T. ....	56
Figura 26 - Evolução da CCOT em função dos ensaios desenvolvidos na etapa MMIA....	59
Figura 27 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados (Fatorial $2^2$ ); Variável .....	61
Figura 28 - Superfície de Resposta para a CCOT em função dos fatores pH e $R_{H2O2}$ .....	62
Figura 29 - Superfície de Contorno para a CCOT em função dos fatores pH e $R_{H2O2}$ .....	62
Figura 30 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados (DCCR); Variável: CCOT.....	62
Figura 31 - Superfície de Resposta para a DEG em função dos fatores pH e $R_{H2O2}$ .....	62
Figura 32 - Superfície de Contorno para a DEG em função dos fatores pH e $R_{H2O2}$ .....	64
Figura 33 - Função deseabilidade, para a variável resposta CCOT no ponto ótimo. ....	65
Figura 34 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo.....	67
Figura 35 - Valores observados experimentalmente versus valores preditos.....	67
Figura 36 - Gráfico dos resíduos da conversão do COT de acordo com o modelo.....	68
Figura 37 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo para hidroquinona .....	70
Figura 38- Valores observados experimentalmente (abscissa) versus valores preditos.....	70
Figura 39 - Gráfico dos resíduos da conversão do COT de acordo com o modelo.....	71
Figura 40 - Valores experimentais e o previsto pela RNA para o CCOT (treino) .....	72
Figura 41 – Ajuste entre os valores calculados (RNA) e experimentais para o treino.....	73
Figura 42 - Valores experimentais e o previsto pela RNA para o CCOT (teste) .....	73
Figura 43 - Ajuste entre os valores calculados (RNA) e experimentais para o (teste).....	73
Figura 44 – Valores de CCOT(%) Experimental x CCOT(%) RNA para validação. ....	74
Figura 45 – Ajuste entre os valores calculados (RNA) e experimentais para a validação. ....	74
Figura 46 –Histograma dos resíduos para os dados (treino, teste, validação) para CCOT. 75	
Figura 47 - Comparação entre resultados experimentais e predição da RNA.....	76

## Índice de Tabelas

Tabela 1 – Teores máximos de fenóis totais aceitáveis conforme o tipo de água.....	5
Tabela 2 - Potencial de oxidação eletroquímica de diferentes oxidantes.....	15
Tabela 3 - Compostos oxidáveis por radicais hidroxila. ....	16
Tabela 4 - Processo oxidativos Homogêneos e Heterogêneos. ....	17
Tabela 5 - Parâmetros relevantes em um Planejamento Fatorial.....	25
Tabela 6 -Matriz de planejamento experimental fatorial $2^2$ .....	25
Tabela 7 – Valores definidos de $\alpha$ para determinados níveis de $k$ . ....	30
Tabela 8 - Valores e níveis utilizados no fatorial completo.....	37
Tabela 9 - Valores operacionais utilizados para as variáveis do ensaio em branco.....	39
Tabela 10 - Etapas desenvolvidas durante delineamento experimental. ....	41
Tabela 11 – Matriz do planejamento fatorial $2^{4-1}$ .....	42
Tabela 12 – Matriz dos ensaios da etapa MMIA (caminho da máxima.....	43
Tabela 13 - Matriz do fatorial $2^2$ .....	44
Tabela 14 – Matriz do Delineamento composto central rotacional.....	45
Tabela 15 - Valores obtidos após aplicação da função desejabilidade (ponto ótimo).....	45
Tabela 16 – Dados utilizados para modelagem da hidroquinona por RNA. ....	47
Tabela 17 - Resultados experimentais para a CCOT na ausência do oxidante ( $H_2O_2$ ).....	48
Tabela 19 - Análise de variância (ANOVA) para a variável resposta CCOT. ....	49
Tabela 20 - Análise de variância (ANOVA) para a variável resposta CCOT. ....	49
Tabela 21 - Análise de variância para a variável resposta <i>DEG</i> (Fatorial Completo).....	53
Tabela 22 - Análise de variância para a variável resposta <i>DEG</i> (Fatorial Completo).....	54
Tabela 23 – Resultado do planejamento do método MMIA. ....	58
Tabela 24 - Fatores e níveis utilizados na 3 <sup>a</sup> etapa da pesquisa (fatorial $2^2$ ).....	59
Tabela 25 – Matriz do planejamento 22 e resultados obtidos .....	60
Tabela 26 - Análise de variância (ANOVA) para a variável resposta CCOT. ....	60
Tabela 27 – Matriz dos resultados obtidos nos ensaios do DCCR.....	62
Tabela 28 - Análise de variância para a variável resposta CCOT (DCCR). ....	63
Tabela 29 - Valores dos pontos críticos para os fatores <i>pH</i> e $R_{H_2O_2}$ .....	64
Tabela 30 – Reações de oxidação da hidroquinona para a variável CCOT .....	65
Tabela 31 - Valores das constantes cinéticas da reação da hidroquinona .....	66
Tabela 32 - Reações de Oxidação da catecol acompanhada por COT .....	68
Tabela 33 - Valores das constantes cinéticas da reação da hidroquinona .....	69
Tabela 34 – Dados da RNA utilizada para a modelagem da CCOT.....	72
Tabela 35– Resultados experimentais x resulatdos obtidos por RNA para a CCOT .....	76
Tabela 36 – Dados utilizados para modelagem da oxidação da hidroquinona por RNA ....	91

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	- Analysis Of Variance
ANP	- Agência Nacional de Petróleo
BTEX	- Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xileno
CFD	- Computational Fluid Dynamics
CG	- Cromatografia em fase Gasosa
CLAE	- Cromatografia em fase Líquida de Alta Eficiência
CONAMA	- Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT	- Carbono Orgânico Total
COOT	- Conversão do Carbono Orgânico Total
DEG	- Degradação do Composto Orgânico (Hidroquinona)
DOE	- Delineamento de Experimentos
DCCR	- Delineamento Composto Central Rotacional
DiCTT	- Direct Contact Thermal Treatment - DiCTT
GL	- Graus de liberdade
LKM	- Lumped Kinetic Model
Me	- Média quadrática devida ao resíduo
MEP	- Média quadrática devida e ao erro puro
MFA	- Média quadrática devido à falta de ajuste
MMIA	- Método da Máxima Inclinação Ascendente
MMID	- Método da Máxima Inclinação Descendente
MR	- Média quadrática devido à regressão
PARR	- Marca registrada de numa empresa de reatores
PMV	- Percentual de máxima variação explicável
POA	- Processos Oxidativos Avançados
PVE	- Percentual de variação explicada
RNA	- Redes Neurais Artificiais
RSM	- Metodologia de superfície de resposta
Se	- Soma quadrática devido aos resíduos
SEP	- Soma quadrática devido a falta ao erro puro
SFA	- Soma quadrática devido à falta de ajuste
SR	- Soma quadrática devido à regressão
UFPE	- Universidade Federal de Pernambuco
USEPA	- Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UV	- Radiação ultravioleta
WAO	- Wet Air Oxidation

## LISTA DE SIMBOLOS

### Letras Latinas:

A	-	Componentes não refratários do mecanismo proposto pelo modelo LKM
B	-	Componentes refratários do mecanismo proposto pelo modelo LKM
C	-	Representação do dióxido de carbono formado da oxidação completa das espécies orgânicas no mecanismo proposto pelo modelo LKM
$C_A$	-	Concentração em base de COT do componete A do mecanismo proposto pelo modelo LKM
$C_{A0}$	-	Concentração inical em base de COT do componete A do mecanismo proposto pelo modelo LKM
$C_B$	-	Concentração em base de COT do componente B do mecanismo proposto pelo modelo LKM
$C_C$	-	Concentração em base de COT do componente C mecanismo proposto pelo modelo LKM
$COT_0$	-	Teor Inicial do COT
$e_i$	-	Resíduo das observações
F	-	Teste de Fisher
k	-	Quantidades de fatores que compõe um planejamento fatorial
$k_1$	-	Constante de velocidade cinética do mecanismo proposto pelo modelo LKM
$k_2$	-	Constante de velocidade cinética do mecanismo proposto pelo modelo LKM
$k_3$	-	Constante de velocidade cinética do mecanismo proposto pelo modelo LKM
MQ	-	Média quadrática
n	-	Número de observações experimentais
Oj	-	Função de otimização do somatório dos pesos de uma RNA
p	-	Número de partições do planejamento fracionário
SQ	-	Soma quadrática de todos os resíduos
Se	-	Soma quadrática devido aos resíduos
Sj	-	Somatório dos Pesos de uma RNA
$W_{i,j}$	-	Pesos do modelo de RNAs
$X_i$	-	Valores das variáveis independentes (explicativas)
$Y_i$	-	Valores experimentais das variáveis de resposta (dependentes)

### Letras Gregas:

$\alpha$	-	Termo independente do modelo linear do método dos mínimos quadrados
$\beta$	-	Coeficiente angular do modelo linear do método dos mínimos quadrados

### Espécies Químicas:

$\cdot OH$	-	Radical hidroxila
$C_6H_5OH$	-	Fenol
$C_6H_8O_2$	-	Hidroquinona/Catecol
$CO_2$	-	Dióxido de Carbono
$H_2O$	-	Água
$H_2O_2$	-	Peróxido de hidrogênio
$O_3$	-	Ozônio

## 1. INTRODUÇÃO

O grande crescimento tecnológico da indústria química no século passado trouxe consigo além do desenvolvimento industrial, também consequências ambientais que até pouco tempo atrás não despertava a sociedade para o risco iminente à vida no nosso planeta. O desenvolvimento da área de processos químicos propiciou a descoberta de inúmeras substâncias que para a sociedade atual tornou-se extremamente importante mais concomitantemente gerou um passivo de substâncias orgânicas perigosas, produto de processos industriais ou simplesmente resíduos presentes em seus efluentes com potencial para contaminar ecossistemas importantíssimos para o desenvolvimento da vida em nosso planeta inclusive a vida humana. As fontes de tais resíduos são constituídas principalmente de óleos de refinarias das plantas petroquímicas, plantas de processamento de compostos orgânicos, indústrias alimentícias e indústrias minerais. No século passado estas indústrias foram protagonistas de diversos desastres ambientais, chamando a atenção de órgãos governamentais e da opinião pública para a busca de processos produtivos mais limpos (ALEMAGI, 2007; GOWER *et al.* 2008). Os efluentes líquidos gerados nestas plantas industriais, frequentemente apresentam elevados teores de compostos como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, e os compostos fenólicos, como o fenol e estruturas mais complexas e mais tóxicas (ANDRADE, 2005 ; FARAH, 2012). Alguns compostos orgânicos fenólicos se enquadram no conceito de poluentes emergentes, os quais compreendem uma nova classe de contaminantes que vem despertando o interesse dos pesquisadores nos últimos anos. O termo emergentes não necessariamente remete a uma substância nova, inédita, mas sim a substâncias que até então não eram encontradas em determinado local ou que possuem efeitos e destinos (eco)toxicológicos desconhecidos. Os compostos fenólicos, em especial a hidroquinona (HQ), catecol (CT), guaiacol (GUA) e 4-nitrofenol (pNF), são considerados contaminantes emergentes de grande interesse (USEPA, 2014).

A hidroquinona e o catecol podem ser encontrados em vários tipos de efluentes industriais bem como intermediário de processos de tratamento de efluente contendo fenol. Essas substâncias são extremamente tóxicas e pouco estudadas e até pouco tempo não despertava o interesse por parte dos pesquisadores, órgãos ambientais e da sociedade como substâncias potencialmente perigosas quando descartadas de forma inadequada na natureza.

Várias tecnologias estão sendo utilizadas e estudadas para o tratamento de efluentes líquidos industriais, sendo os processos biológico, químico e físico os três

principais grupos. Dentre os processos desenvolvidos com o objetivo de tratar efluentes complexos destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais se baseiam na utilização de espécies altamente oxidantes para promover uma degradação mais efetiva do poluente a ser tratado, sendo empregados com excelentes resultados na remediação de espécies químicas recalcitrantes (FREIRE *et al.*, 2000; BRITO & SILVA, 2012).

Apesar da eficiência de grande parte dos processos na degradação do fenol que podem chegar a aproximadamente 100%, nem sempre a mineralização total é conseguida podendo serem formados durante o processo de degradação produtos refratários tão ou mais tóxicos que os seus precursores e que também devem ser tratados. Segundo Teodosio (2010) no processo de Tratamento Térmico por Contato Direto – DiCTT, a produção de intermediários como a hidroquinona, catecol e parabenoquinona, acontece mais acentuadamente após o período de indução, isto é, coincide com o aumento expressivo da taxa de degradação do fenol. Além disso, a oxidação de parte desses intermediários leva a formação de ácidos orgânicos de baixa massa molar e CO<sub>2</sub> como produtos finais, causando uma redução brusca no *pH* do meio.

Devido a toxicidade, a mineralização dos contaminantes orgânicos em águas residuais e efluentes tem sido amplamente estudada desde que os processos oxidativos avançados começaram a ser investigados. Desde então, trabalhos utilizam uma série de processos para a destruição/eliminação destes contaminantes (TEIXEIRA, 2002; AL-MONANI, 2003; CHEN *et al.*, 2004; BHARGAVA *et al.*, 2006; TOR *et al.*, 2006).

Muitas ferramentas têm sido utilizadas em processos tecnológicos com o intuito de otimizar esses processos. Dentre essas ferramentas podemos citar diversas técnicas estatísticas, métodos de programação linear ou não linear, redes neurais artificiais, modelagem simultânea de múltiplas respostas, entre outras. Uma das ferramentas estatística muito importante que cada vez mais vem sendo utilizada para otimizar processos químicos é o delineamento de experimentos (DOE), tendo este se destacado por criar os modelos do processo permitindo a redução no tempo e nos custos do processo (PAIVA, 2008).

A complexidade dos mecanismos reacionais de processos oxidativos avançados geram imensas dificuldades para a determinação de modelos cinéticos baseados na fenomenologia da reação. Modelos matemáticos empíricos não conseguem propor de forma satisfatória o processo, por isso, são utilizados modelos baseados em redes neurais artificiais (NASCIMENTO *et al.*, 1994; GIROTO, 2002). Na Engenharia Química, a utilização de redes neurais teve início com Hoskins e Himmelblau (1988). Desde então

diversas aplicações foram sugeridas. Entre estas: previsão de teores de ozônio na atmosfera em áreas urbanas (GUARDANI *et al.*, 1999) e na otimização de unidades industriais (NASCIMENTO *et al.*, 2000).

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar o tratamento de efluentes líquidos tóxicos sintéticos contendo hidroquinona e catecol por processo oxidativo avançado com peróxido de hidrogênio como oxidante. Como objetivos específicos pretende-se avaliar os efeitos sobre a degradação e mineralização da hidroquinona por processo oxidativo avançado com peróxido de hidrogênio dos seguintes fatores: temperatura ( $T$ ), potencial hidrogeniônico ( $pH$ ), vazão de ar ( $Q_{AR}$ ) e razão molar hidroquina /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $R_{H2O2}$ ).

Para que os objetivos sejam atendidos, o presente trabalho de pesquisa está estruturado em cinco (5) capítulos, sendo estes descritos a seguir:

- 1º Capítulo – Neste capítulo é feita a abordagem de todo o trabalho através de conceitos introdutórios e de seus objetivos gerais, específicos e justificativa;
- 2º Capítulo – Trata da revisão bibliográfica sobre o tema: fontes industriais dos poluentes fenólicos, a contextualização do orgânicos estudados, tecnologias de tratamento de efluentes, técnicas analíticas utilizadas, métodos de otimização, etc.;
- 3º Capítulo – Apresenta a metodologia utilizada no trabalho de forma detalhada;
- 4º Capítulo – No quarto capítulo os resultados obtidos são apresentados e discutidos;
- 5º Capítulo – No quinto capítulo as conclusões são feitas e algumas recomendações para trabalhos futuros são apresentadas.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Contaminantes Emergentes

Alguns compostos orgânicos fenólicos como a hidroquinona (HQ), catecol (CT), guaiacol (GUA) e 4-nitrofenol (pNF) compreendem uma nova classe de contaminantes que vem despertando o interesse dos pesquisadores nos últimos anos como poluentes emergentes, substâncias que até então não eram encontradas em determinado local ou que possuem efeitos e destinos (eco) toxicológicos desconhecidos (USEPA - United States Environmental Protection Agency). Ainda segundo a USEPA (2014), esses contaminantes, atualmente não são incluídos em programas de monitoramento podendo tornam-se candidatos para legislações futuras dependendo de pesquisas sobre a toxicidade, efeitos sobre a saúde, percepção pelo público e dados sobre sua ocorrência em vários ambientes.

Já a USGS (United States Geological Survey), agência Norte-Americana, define contaminante emergente como “uma substância química, de ocorrência natural ou antrópica, ou qualquer micro-organismo que não é normalmente controlado no ambiente, mas que tem potencial para entrar no ambiente e causar efeitos adversos ecológicos e/ou sobre a saúde humana, sendo estes efeitos conhecidos ou suspeitos”. Estes contaminantes surgem em águas naturais, a partir, principalmente do descarte de efluentes industriais e/ou domésticos e, mesmo quando presentes em baixas concentrações ( $\text{ng L}^{-1}$  a  $\text{pg L}^{-1}$ ), podem provocar efeitos nocivos em organismos vivos (FERNANDO *et al.*, 2010).

### 2.2. Contaminantes Fenólicos na Indústria Petrolífera

Durante os processos de refino, são consumidas grandes quantidades de água, principalmente nos processos físicos de separação, como nas destilações primária e secundária, na desparafinização, na desasfaltação e na desoleificação, além de incidir nos processos que envolvem conversões químicas, como na alquilação, esterificação, reforma catalítica, craqueamento, etc. (WEICZOREK *et al.*, 2005; ALMEIDA NETO *et al.*, 2006).

Segundo Muftah *et al.* (2014), o consumo global das refinarias é de aproximadamente 84 milhões de barris de petróleo bruto por dia, gerando, diariamente, uma quantidade estimada entre 33,6 a 134,4 milhões de barris de efluente líquido.

No contexto nacional, segundo a Agência Nacional do Petróleo, ANP (2012), o parque de refino no Brasil é composto por 16 refinarias e possui uma capacidade de refino de aproximadamente  $336.394 \text{ m}^3$  por dia.

### 2.3. Contaminação por Hidrocarbonetos monoaromáticos

Contaminação por hidrocarbonetos monoaromáticos é um problema enfrentado em todo o mundo. Devido à sua toxicidade, a mineralização destes contaminantes orgânicos em águas residuais e efluentes líquidos tem sido amplamente estudada. São tóxicos, tanto para o meio ambiente, como para o ser humano. São depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica, mesmo em pequenas concentrações (ALMONANI, 2003; CHEN *et al.*, 2004; BHARGAVA *et al.*, 2006; TOR *et al.*, 2006; IARC, 2012).

Os principais métodos para a determinação destes compostos são os espectrofotométricos e cromatográficos dispendiosos, demorados e por vezes, não seletivos (RODRIGUEZ *et al.*, 2007; RODIL *et al.*, 2009).

A Tabela 1 apresenta a tolerância em relação à concentração de fenóis totais conforme o tipo de água. A legislação estabelece o limite para fenóis totais de  $3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  para a água destinada ao consumo humano (Classe 1). Entretanto, as águas que não são tratadas e que não podem ser destinadas nem para o consumo humano nem para uso direto, apresentam como requisito estabelecido pela legislação um teor máximo que varia entre 10 a  $60 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  (RODRIGUES *et al.*, 2010).

**Tabela 1** - Teores máximos de fenóis totais aceitáveis conforme o tipo de água.

Tipos de água	Descrição	Fenóis totais <sup>*</sup> ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
Doce - Classe 1	Abastecimento para o consumo humano, após tratamento simplificado; proteção de comunidades aquáticas; recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho, irrigação de hortaliças e frutas).	0,003
Salobra- Classe 1	Recreação de contato primário; proteção de comunidades aquáticas; aquicultura e pesca; abastecimento para o consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; irrigação de hortaliças e frutas; irrigação de parques, jardins, campos de esporte e lazer.	0,003
Doce - Classe 3	Abastecimento para o consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; pesca amadora; recreação de contato secundário.	0,01
Salina - Classe 3	Recreação de contato primário; proteção de comunidades aquáticas; aquicultura e pesca.	0,06

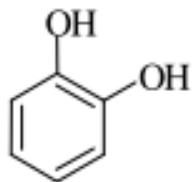
\* substâncias que reagem com 4-aminoantipirina; Fonte: Rodrigues *et al.* (2010)

De acordo com a Resolução 430 do CONAMA, de 13/5/2011, que segue as diretrizes ambientais descritas em: “Métodos Padrão para Análise de Água e Águas Residuais” (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, em inglês), todo efluente oriundo de qualquer fonte poluidora deverá ser lançado apenas em corpos de água com concentrações máximas de fenóis totais de  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Devido a sua potencialidade em causar danos ao meio ambiente e a saúde humana, alguns fenóis apresentam um lugar de destaque entre os contaminantes prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA).

#### 2.4. Catecol

Também conhecido por pirocatequina ou pirocatecol (Figura 1). É um produto cristalino, branco ou incolor, solúvel em água.



**Figura 1-** Fórmula estrutural do catecol

Utiliza-se em reveladores, onde pode substituir a hidroquinona. Funde aos  $28^{\circ}\text{C}$  e entra em ebulição aos  $250^{\circ}\text{C}$ .

O catecol é uma importante matéria prima usado em diversas indústrias, como anti-séptico, na fabricação e aplicação de corantes, tintas, estabilizadores leves e antioxidantes, indústrias de fotografia, cosméticos e ainda em indústrias químicas e farmacêuticas (CETESB, 2010; WANG *et. al.*, 2012).

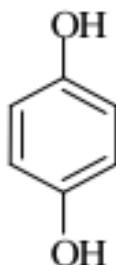
Devido a sua alta toxicidade, este composto é considerado um poluente ambiental pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA) e a União Europeia (UE) (AHAMAMADA *et. al.*, 2011).

#### 2.5. Hidroquinona

A hidroquinona é uma substância cristalina branca, podendo também apresentar-se em tons de cinza ou bege clara. Seu ponto de fusão está entre 173 e  $174^{\circ}\text{C}$ , sendo altamente solúvel em água (70g/L a  $25^{\circ}\text{C}$ ). Também chamada de benzeno-1,4-diol, é um composto orgânico fenólico de fórmula molecular  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ . É encontrada nas folhas de diversas plantas, frutas, vegetais, madeiras, chá, fumo de tabaco, no alcatrão da hulha, óleo

cru, vinho branco, algumas cervejas e grãos (PANICO & POWELL, 1994, DOUGLAS, 2007).

A fórmula estrutural da hidroquinona (Figura 2), possui dois grupos hidroxila ligada a um anel benzênico na posição *para*. Apresenta-se na forma de um sólido cristalino, em condições ambientais, de cor branca, inodoro, sabor adocicado e solúvel em água, etanol, éter, clorofórmio e glicerina. Seu ponto de fusão está entre 172 e 174 °C, o ponto de ebulição é de aproximadamente 287 °C e estável em *pH* menor que 7,0 (PANICO & POWELL, 1994; FERREIRA *et al.*, 2007).



**Figura 2** - Fórmula estrutural da hidroquinona

A hidroquinona é usada como revelador fotográfico, em cosméticos para clareamento da pele, intermediário de corantes em tintas, vernizes, combustíveis e óleos e borracha, sendo um agente sintético com larga aplicação comercial (KOOYERS *et al.*, 2005).

A hidroquinona é um componente do tabaco, sendo liberadas altas concentrações juntamente com o benzeno durante o tabagismo. A hidroquinona possui efeitos importantes sobre as células do sistema imunológico sendo considerado um poluente ambiental emergente. Pode ser encontrada na atmosfera, como resultado da queima de benzeno em combustíveis adulterados (RIBEIRO *et al.*, 2011).

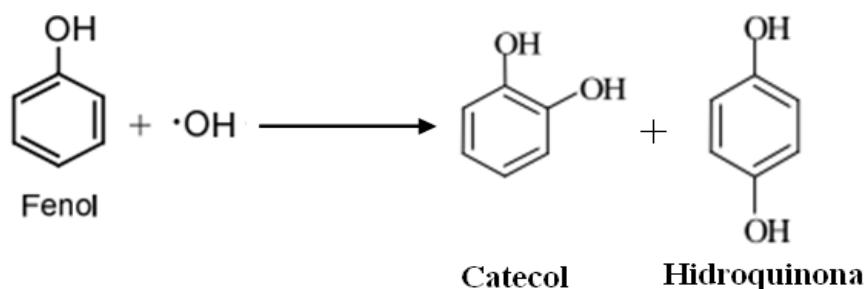
## 2.6. Fontes de Contaminação por Catecol e Hidroquinona

A Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA, Environmental Protection Agency) classifica a hidroquinona e o catecol como poluentes orgânicos, que quando presentes em grandes quantidades nas águas reduzem a quantidade de oxigênio, sendo prejudiciais para microorganismos participantes do tratamento de águas residuárias. São formados em processos de tratamento de efluentes contendo fenol como intermediários refratários.

De acordo com Kumaran *et al.*(1997), o fenol, cresol, hidroquinona, catecol e resorcinol são os aromáticos que predominam nos resíduos de processos industriais de refino de combustíveis fosséis. As principais etapas onde os fenóis são transferidos para os efluentes industriais são na destilação do óleo cru, no craqueamento térmico, no craqueamento catalítico, nos processos de isomerização, no hidrotratamento, durante a produção de lubrificantes e na etapa de lavagem da gasolina, onde os mesmos são utilizados como solvente (OTOKUNEFOR & OBIUKWU, 2005; MUFTAH *et al.*, 2014)

Uma outra fonte de catecol e hidroquinona são os resíduos constituídos por efluentes de processadores de imagem radiográfica entre estes reveladores, fixadores e água de lavagem de filmes radiográficos, apresentam em seus efluentes substâncias tóxicas orgânicas e inorgânicas tais como a hidroquinona e a prata (UES *et al.*, 2008).

Matos *et al.* (1998) relatam a formação de intermediários de reação como a hidroquinona, benzoquinona e resorcinol durante a realização de ensaios experimentais com fenol. Chun *et al.* (2000) detectaram a formação de catecol e hidroquinona como produtos hidroxilatos intermediários produzidos de reações do fenol. Teodosio (2010), relata que durante a degradação do fenol no processo DiCTT, intermediários como hidroquinona, catecol (ver Figura 3) e parabenzoquinona são formados além de ácidos orgânicos, dióxido de carbono e água.



**Figura 3** - Formação de catecol e hidroquinona a partir do fenol

Devlin e Harris (1984), também constataram que a oxidação de fenol, em presença de água e oxigênio, conduz a formação de compostos intermediários tais como: a hidroquinona, o catecol e as quinonas (para e orto) e ácidos carbonílicos.

Em trabalhos publicados por Mason & Lorimer (2002) utilizando ultrassom de baixa frequência e alta potência para oxidação do fenol em água mostrou que, inicialmente, uma pequena quantidade do fenol é transformada em dois produtos intermediários: a hidroquinona e o catecol.

A liberação da hidroquinona pode ocorrer durante a produção de antioxidantes, pigmentos, produtos químicos usados na agricultura, combustível e óleos como também estar presente em efluentes da indústria fotográfica e de processamento fotográfico (CANADÁ, 2008).

De acordo com Grigoletto (2010) frequentemente efluentes de serviços de diagnóstico por imagem são descartados e manuseados no ambiente quase sempre sem critérios, bem como o revelador é descartado diretamente a rede de esgoto sem prévio tratamento, sendo negligenciada a presença de compostos como a hidroquinona e outras substâncias tóxicas. A concentração de hidroquinona em amostras de água de lavagem de filmes varia de 1,75 a 2,7 mg L<sup>-1</sup>. Nas amostras de revelador de 1,25 a 6,93 mg L<sup>-1</sup> (GRIGOLETTTO, 2010).

Avanzi (2009) em estudos de biodegradação do fenol com *Pseudomonas aeruginosa* na região da zona industrial de Cubatão-SP, relata que após o consumo de até 800 mg.L<sup>-1</sup> de fenol, restou como principal intermediário formado a hidroquinona.

Karci *et al.* (2012) evidenciou em seus estudos que compostos aromáticos hidroxílicos e clorados como a hidroquinona e compostos alifáticos (ácido acético, oxálico e fórmico - ácidos carboxílicos) são produzidos durante a degradação do fenol através dos processos fenton e foto-fenton.

Gracioso (2012) relata que a formação de catecol ou a formação da hidroquinona para posterior formação do catecol é iniciada pela hidroxilação via degradação aeróbia de compostos fenólicos por microrganismos.

Segundo o Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente, compostos aromáticos pertencentes a um grupo tóxico de poluentes ambientais são descartados no processo de muitas indústrias, tais como refinarias de óleo e indústrias químicas. Substâncias como catecós, fenóis, hidroquinonas e resorcinol, estão entre estes componentes sendo listados como os principais poluentes do meio ambiente pelas agências de proteção ambiental de vários países (CEPEMA, 2008). Dentre esses poluentes ambientais, destaca-se a Hidroquinona (HQ), considerado poluente ambiental pela União Europeia (EU) e pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) (SALEH AHAMMAD *et al.*, 2010).

Segundo Durán, 1993 cerca de 300 compostos orgânicos, alguns destes com efeito tóxico e/ou genotóxico reconhecido foram detectados em efluentes de branqueamento, entre eles pode-se citar: fenóis clorados, derivados de catecol, dioxinas e guaiacol.

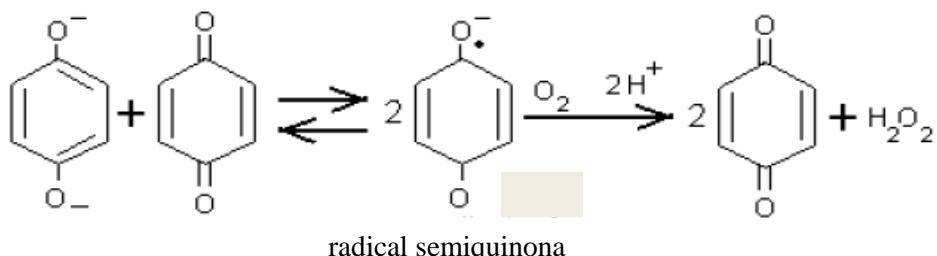
Hidroquinona e catecol devido à baixa degradabilidade e alta toxicidade são considerados como poluentes ambientais pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e pela União Europeia (EU), sendo encontrados em efluentes de indústrias têxteis, químicas e farmacêuticas. (WANG *et. al.*, 2012).

## 2.7. Mecanismo de Oxidação da Hidroquinona

Quando em meio aquoso a hidroquinona é sensível à presença de íons metálicos, à concentração de oxigênio e ao *pH* do meio. A velocidade de oxidação da hidroquinona aumenta em *pH* mais elevado. A hidroquinona apresenta maior estabilidade em meio ácido, na faixa de 4,5 a 5,0 (SOUZA, 2003). Ainda que em soluções aquosas não existam elétrons livres, o estado de ionização da hidroquinona é afetado pelo *pH* da solução.

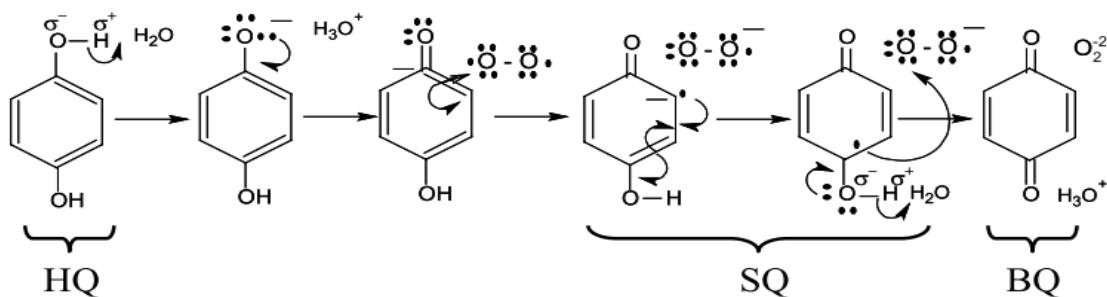
A concentração da quinona, produto intermediário da reação cataliza a oxidação da hidroquinona. A quinona reage com o diânon da hidroquinona formando um radical instável (semiquinona), este por sua vez reage de forma rápida e expontânea com o oxigênio, formando duas moléculas de quinona e peróxido de hidrogênio, ou um dímero estável. Proporcionalmente com a oxidação da hidroquinona a benzoquinona, ocorre à reação com escurecimento da solução (CONNORS *et al.*, 1986; ENGASSER & MAIBACH, 1981).

Devido aos grupos hidroxilas ligados ao anel em posição “para” há uma predisposição da reação de oxidação fenólica (Figura 4). A ativação de uma hidroxila do anel contribui para que o oxigênio possa capturar o par de elétrons, dessa forma um próton hidrogênio e um elétron são liberados, formando uma semiquinona (FESSENDEN & FESSENDEN, 1998; MORRISON, 1994; SMITH & MARCH, 2001).



**Figura 4** - Cinética da reação de oxidação da hidroquinona (CONNORS *et al.*, 1986)

Para que haja uma continuação da ressonância do anel, o oxigênio da segunda hidroxila deve compartilhar seu par de elétrons o que facilita a liberação do próton hidrogênio e um elétron, formando assim a benzoquinona (Figura 5).



**Figura 5 – Oxidação da hidroquinona (HQ) a benzoquinona (BQ), com apresentação da semiquinona (SQ)**

Fonte – FESSENDEN & FESSENDEN (1998); MORRISON (1994); SMITH & MARCH (2001)

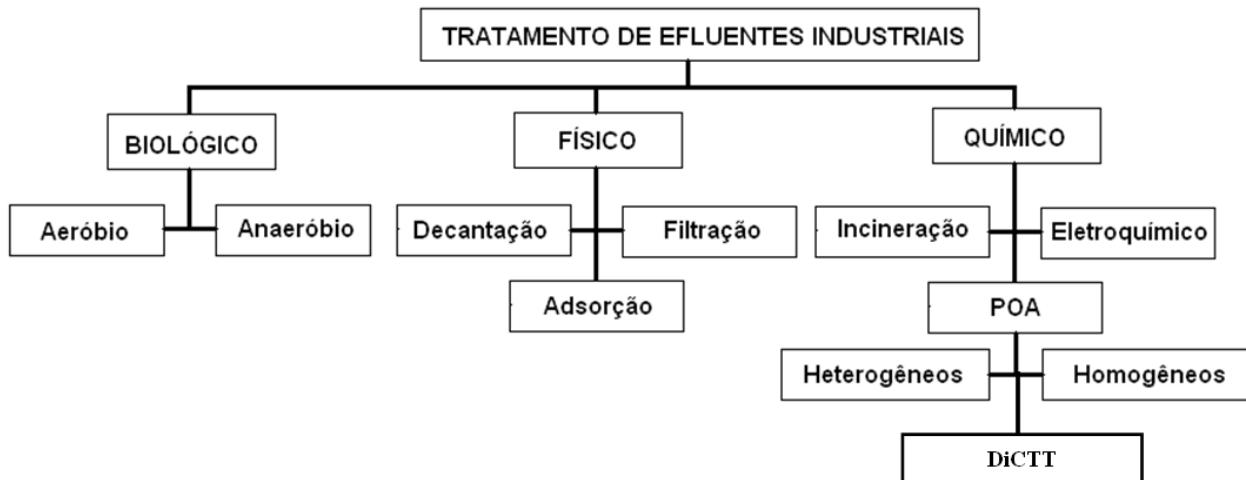
A hidroquinona é oxidada por uma variedade de oxidantes, como: acido nítrico, persulfatos e sais de metais (TAKEN, 1993). A hidroquinona também é oxidada por oxigênio molecular, reagindo com estes em soluções alcalinas (EHC, 1994). De acordo com a EHC (Environmental Health Criteria), a taxa de auto oxidação da hidroquinona é dependente do  $pH$ , ocorrendo muito lentamente em  $pH$  ácido, no entanto ocorre muito rapidamente em  $pH$  alcalino.

Estudos publicados na década de 70 sobre a cinética e o mecanismo de oxidação do fenol e fenóis substituídos em soluções alcalinas ( $pH$  9,5-13), usando oxigênio como agente oxidante, em temperaturas na faixa de 25-80 °C mostraram que o aumento da alcalinidade aumenta a taxa de oxidação, devido o aumento da concentração do íon fenolato do meio reacional (MISHRA, 1995). Material polimérico, catecol, hidroquinona e ácidos carboxílicos entre outros produtos finais foram obtidos, durante processos de oxidação avançada (BRITO & RANGEL, 2008).

## 2.8. Principais Processos de Tratamento de Efluentes Líquidos Contaminados com Poluentes Orgânicos Fenólicos

O tratamento das águas residuais contaminadas por hidrocarbonetos é um setor de atividade em que vários tipos de tecnologias se completam de modo a tratar eficientemente estas águas que classificam-se em: diluídas ( $< 5 \text{ ppm}$ ), intermediárias (5 à 500 ppm) e concentradas ( $> 500 \text{ ppm}$ ). As refinarias de petróleo e as indústrias de síntese química geram uma quantidade de águas residuais que se torna preocupante, sendo essas muitas vezes contaminadas por fenóis, benzeno, metanol, xileno e outras substâncias orgânicas voláteis ou halogenados. Várias tecnologias já comercializadas permitem tratar essas águas poluídas. Essas são classificadas em três categorias: processos biológicos, físicos e químicos.

Apesar da grande disponibilidade de métodos para o tratamento de efluentes líquidos, é necessário o desenvolvimento de novas tecnologias mais limpas e eficientes do que as tradicionais.



**Figura 6 - Organograma com os métodos de tratamento de efluentes**

### 2.8.1. Processos Físicos

Segundo Freire *et al.* (2000), os processos físicos de tratamentos de efluentes líquidos se baseiam em quatro grandes classes. Pelos processos de separação de fases (sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação), pelos baseados na transmissão de fases (destilação, evaporação e cristalização), nos que sucedem a transferência de fases (adsorção, “air stripping” e extração por solventes), e por fim, pelos abalizados por separação molecular (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise). De maneira geral, os processos físicos promovem a remoção das substâncias contaminantes presentes nos efluentes, mas não as degradam ou eliminam apenas as transferem de fase. Apesar de reduzirem o volume do efluente contaminado, o problema ainda persiste. Portanto, os processos físicos apresentam importância como etapas de pré-tratamento ou polimento.

Polaert *et al.* (2002) concluíram em seus trabalhos da cinética de adsorção do fenol que a adsorção simultânea sobre carvão ativado de fenol e seus derivados (hidroquinona e catecol), ocorre em monocamadas e em sistemas com baixas concentrações de compostos orgânicos.

Na adsorção simples o carvão ativado possui uma capacidade de adsorção maior do fenol, devido à maior densidade eletrônica dos anéis aromáticos não substituídos do fenol, que a do catecol ou hidroquinona (AHUMADA, 2002; OLIVEIRA, 2003).

## 2.8.2. Processos Biológicos

Dependendo da concentração, estes processos conseguem tratar grandes volumes de efluentes com um custo relativamente baixo, degradando várias substâncias orgânicas, em compostos simples como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Baseiam-se na capacidade dos microrganismos em degradar matéria orgânica, utilizando-a como substrato para o seu crescimento e manutenção (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999; TABRIZI *et al.*, 2004).

Os processos de tratamento biológicos podem ser divididos em processos aeróbios, anóxicos e anaeróbios. Em processos aeróbios, tais como o lodo ativado, os microrganismos presentes utilizam o oxigênio molecular como aceptor de elétrons e levam a formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Nos processos anóxicos, não existe a disponibilidade de oxigênio molecular, utilizando nitrato como substrato. Já nos processos anaeróbios, o oxigênio molecular também está ausente, utilizam algumas formas de carbono ou enxofre como aceiteiros de elétrons, conduzindo a formação de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , dentre outros.

No caso da hidroquinona a sua biodegradação está relacionada a vários fatores como nível de aclimatação dos microorganismos presentes, condições aeróbica ou anaeróbicas e de algumas variáveis tais como  $pH$ , temperatura entre outras (DEVILLERS *et al.* 1990).

Segundo Braun (2009), processos químicos não devem ser utilizados como uma opção ao tratamento biológico de águas residuais, pois os custos destes processos são bastante elevados, tornando estas tecnologias economicamente desfavoráveis para grandes fluxos de águas. No entanto, por causa das características peculiares dos processos biológicos, a matéria orgânica dissolvida, ou dispersa, deve atender a critérios bem especificados com relação a sua natureza, não devem ser bio-refratárias nem biocidas. Em contraste, os processos químicos são tecnologias abióticas e, portanto, vantajosas quando aplicadas em casos onde os métodos biológicos são ineficazes. Em geral, são escolhidos os métodos que combinam altas taxas de degradação juntamente com o potencial de tratar fluxos de elevadas concentrações de poluentes.

Idealmente, as águas residuais industriais podem ser pré-tratadas quimicamente para transformar-se em águas biodegradáveis, ou seja, os componentes são biocidas transformados em resíduos biodegradáveis. Isto implica que processos químicos podem ser utilizados em conjunto aos processos biológicos (BRAUN, 2009).

## 2.8.3. Processos Químicos

### 2.8.3.1. Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm se destacado nos últimos anos como uma tecnologia alternativa ao tratamento de várias matrizes ambientais apresentando excelentes resultados na remediação de espécies químicas recalcitrantes. A grande vantagem desses processos reside no fato de serem um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante orgânico não é simplesmente transferido de uma fase para outra, mas degradados completamente para CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O ou desdobrados em espécies menos nocivas. Durante o século passado, esses processos foram bastante investigados para o desenvolvimento de processos de produção de tinturas, pigmentos orgânicos e plásticos. Só com as primeiras iniciativas para acionar a consciência pública para a necessidade de proteção do ambiente, a idéia de utilizar processos de oxidação para uma degradação em grande escala de resíduos orgânicos tornou-se um tema atrativo de investigação e desenvolvimento (ANDREOZZI *et al.*, 1999; FREIRE *et al.*, 2000; HIGARASHI *et al.*, 2000; PARRA, 2001; SARRIA *et al.*, 2002; SPLUGAS *et al.*, 2002; SARRIA *et al.*, 2003; BRAUN, 2009; RIZZO, 2011; ZOSCHKE *et al.*, 2012).

Até a década de noventa, vários trabalhos focavam a avaliação e a aplicação dos processos oxidativos em efluentes reais. Em 1998, as atenções aos POAs ganharam uma considerável importância com a publicação do Handbok of Advanced Oxidation Processes pela USEPA (SOUZA, 2011).

Esses processos são considerados limpos, podendo ser aplicados na degradação de compostos orgânicos tanto na fase líquida, gasosa ou adsorvidos em matrizes sólidas. O adjetivo "avançado" foi introduzido para enfatizar os métodos anteriormente ditos "não-convencionais" de geração de radicais hidroxila (TEIXEIRA & JARDIM, 2004; BRAUN, 2009).

Os POAs ocorrem de maneira inespecífica, atacando toda a matéria orgânica presente no efluente, podendo até, em grande número de casos, obter a completa mineralização dos resíduos refratários tóxicos. Podem ser utilizados para reduzir a concentração de compostos formados em etapas de pré-tratamento, como em despoluições convencionais, que tem como característica a formação de aromáticos halogenados. Estes tendem a evitar a execução de processos complementares de tratamento, pois em quase sua totalidade, não geram resíduos. Mas, como qualquer outra forma de remediação, os POAs não podem ser aplicados indiscriminadamente em qualquer resíduo, existem

condições que limitam a aplicabilidade, ou seja, nem todos os processos estão disponíveis em escalas apropriadas. Além disso, os custos de operação e manutenção podem ser elevados, principalmente devido ao consumo de energia. Existe ainda a possibilidade da formação de subprodutos que podem aumentar a toxicidade do efluente, e, por fim, podem apresentar restrições de aplicação em condições de elevada concentração dos poluentes (PARRA, 2001; SARRIA *et al.*, 2002; GOGATE & PANDIT, 2004; TABRIZI & MEHRVAN, 2004; ARJUNAN & KARUPPAN, 2014).

A maioria dos processos de oxidação compartilham com um denominador comum, a geração de radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). Este radical possui um alto poder oxidante e baixa seletividade, possibilitando a transformação, em tempos relativamente curtos, de praticamente todas as classes de compostos orgânicos tóxicos. Estes podem ser gerados termicamente por incineração, pela combustão do gás natural, por reações envolvendo oxidantes fortes (peróxido de hidrogênio), semicondutores (dióxido de titânio e óxido de zinco), dentre outros. Estes radicais têm potencial de oxidação de aproximadamente 2,8 V, que é inferior apenas ao do flúor (Tabela 2). Este elevado potencial justifica termodinamicamente a eficácia dos POAs. A reatividade e a instabilidade dos radicais exigem que os mesmos sejam produzidos *in situ* (BIGDA, 1995; MANSILLA *et al.*, 1997; RODRIGUEZ *et al.*, 2003; AL-MONANI, 2003; GIMENO *et al.*, 2005; BRAUN, 2009; OLIVEIRA, 2009, ARJUNAN & KARUPPAN, 2014).

**Tabela 2** - Potencial de oxidação eletroquímica de diferentes oxidantes.

Agente Oxidante		Potencial de Oxidação (V, 25°C)
Flúor	F	3,06
Radical hidroxila	$\cdot\text{OH}$	2,80
Oxigênio atômico	O	2,42
Ozônio	$\text{O}_3$	2,07
Peróxido de hidrogênio	$\text{H}_2\text{O}_2$	1,78
Radical peridroxil	$\cdot\text{HO}_2$	1,70
Permanganato de Potássio	$\text{KMnO}_4$	1,67
Dióxido de Cloro	$\text{ClO}_2$	1,50
Radical Hidroperixila	$\cdot\text{OOH}$	1,42
Cloro Molecular	$\text{Cl}_2$	1,36
Bromo	$\text{Br}_2$	1,09

Fonte: Legrini *et al.* (1993); Pera-Titus *et al.* (2004)

Segundo Morais (2005), a elevada eficiência destes processos pode ser atribuída a fatores termodinâmicos, representados pelo elevado potencial de oxidação do radical hidroxila, e por fatores cinéticos favorecidos pela elevada velocidade das reações

radicalares. Mais comumente, estas reações podem ocorrer segundo dois mecanismos básicos: abstração de prótons (Equação 1) e adição radicalar (Equação 2).



A reatividade do radical pode aumentar com grupos doadores de elétrons, como por exemplo  $\bullet OH$ ,  $\bullet OR$  e amidas, e pode diminuir com a presença de grupos eletronegativos, como o ácido acético e acetona. O carbânion gerado pelo ataque do radical hidroxila reage com o  $O_2$  para formar organo-peróxidos ( $\bullet OOR$ ) que pode se decompor, formando  $\bullet O_2H$ , ou um produto oxigenado (MESQUITA, 2004).

Os radicais hidroxilas são capazes de oxidar uma ampla faixa de compostos orgânicos. A Tabela 3 apresenta uma série de compostos orgânicos oxidáveis:

**Tabela 3** - Compostos oxidáveis por radicais hidroxila.

Classe Orgânica	Compostos Químicos Oxidáveis
Ácidos	Fórmico; glucônico; lático; propiônico; tartárico;
Alcoóis	Benzil; terc-butil; etanol; etileno glicol; glicerol; isopropanol; metanol; propenodiol;
Aldeídos	Acetaldeído; benzaldeído; formaldeído; isobuturaldeído; tricloroacetaldeído;
Aromáticos	Benzeno; clorobenzeno; clorofenol; diclorofenol; <b>hidroquinona</b> ; p-nitrofenol; <b>fenol</b> ; tolueno; triclorofenol; xileno e trinitrotolueno;
Aminas	Anilina; dietil amina; dimetil formamida; EDTA; n-propil amina;
Corantes	Antraquinona; diazo; monoazo;
Cetonas	Di-hidroxi acetona; metil etil cetona;

Fonte: Fares *et al.* (2003).

No caso do mecanismo de reação para compostos orgânicos saturados, um átomo de hidrogênio é abstraído do mesmo. Em olefinas e aromáticos, este hidrogênio é adicionado na molécula. Independente da abstração ou adição, o resultado é a formação de um radical orgânico que reage com oxigênio originando uma série de reações de degradação, podendo chegar até a formação de substâncias inócuas, como  $CO_2$  e  $H_2O$  (BAIRD, 2002).

Estes processos são capazes de degradar quase todos os compostos orgânicos em dióxido de carbono e água, a partir da oxidação-redução, como também através das reações envolvendo outros radicais livres, com exceção dos compostos orgânicos mais simples, tais como, o ácido oxálico, ácido maléico e a acetona (PERA-TITUS, 2004).

A formação de compostos intermediários (radicais orgânicos) pode estar associada a uma mudança no parâmetro físico da solução, alteração de cor, ou em parâmetros químicos, *pH* (SUNSTROM *et al.*, 1989).

Os Processos Oxidativos Avançados podem ser aplicados em dois tipos de sistemas: homogêneos e heterogêneos. Os sistemas homogêneos envolvem reações na qual o agente oxidante está na mesma fase do contaminante. Os sistemas heterogêneos empregam catalisadores sólidos (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). A Tabela 4 apresenta alguns dos principais Processos Oxidativos Avançados que decorrem em sistemas homogêneos e heterogêneos:

**Tabela 4** - Processo oxidativos Homogêneos e Heterogêneos.

Sistema Homogêneo		Sistema Heterogêneo	
Com Radiação	Sem Radiação	Com Radiação	Sem Radiação
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV	Eletro-Fenton
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>		
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .1,5H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .1,5H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>		

A literatura científica dispõe de uma grande quantidade de trabalhos que abordam diversas técnicas de POA's homogêneos e heterogêneos aplicados para diferentes fins.

- Lamsal *et al.* (2011), fizeram a comparação dos processos O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV na remoção de matéria orgânica natural existente na superfície de um recurso hídrico. O processo O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV apresentou maior eficiência na redução do Carbono Orgânico Total (COT).
- Sichel *et al.* (2011), avaliaram a redução de custo dos processos UV/cloro em detrimento ao processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, variando entre 30 a 70%, de acordo com o contaminante emergente estudado.
- Mahmud *et al.* (2012), estudaram diferentes estratégias para o tratamento de chorume para países em desenvolvimento. Determinaram uma técnica de tratamento adequada para lixiviados, obtendo a maior remoção de DBO e cor para o processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> na proporção de 1:3.
- Juretic *et al.* (2013), estudaram os aspectos ambientais do processo de tratamento de fenóis, hidroxifenóis, clorofenóis, nitrofenóis e cresóis pelo processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Foi estudada a relação entre a qualidade da água e a estrutura química dos poluentes, além de como a rota da degradação influencia na biodegradabilidade e toxicidade do efluente.

Espuglas *et al.* (2003) estimaram que as constantes de reação entre os radicais hidroxila e poluentes orgânicos chegavam a ordem de grandeza de  $10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , estes parâmetros elevados são diretamente responsáveis pela eficiência cinética dos processos oxidativos avançados.

Poucos processos oxidativos avançados têm sido pesquisados em escala industrial, mesmo sendo estes importantes ferramentas do ponto de vista ambiental. Muitas dúvidas pairaram sobre o real mecanismo químico, custo e viabilidade dos equipamentos e do processo. Muitas pesquisas, porém, estão sendo desenvolvidas com intuito de elucidar os mecanismos das reações, bem como a comparar a eficiência dos diferentes processos oxidativos avançados e seu modelamento matemático (YOUNG & JORDAN, 1995).

Uma das pioneiras na aplicação industriais dos POAs foi Solarchem Environmental Systems, empresa canadense que agora utiliza da marca Chemviron Carbono com sede nos Estados Unidos da América. Esta empresa apresenta mais de 50 instalações, em todo o mundo. Com processos que utilizam as tecnologias UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ou O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para tratar uma variedade de contaminantes em águas residuais, águas subterrâneas e águas potáveis (WOLS, 2012).

Técnicas importantes para remoção de 4-clorofenol de efluentes industriais como a Hidrodescloração catalítica (HDC) e a Oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (CWPO) podem apresentar quando utilizadas isoladamente subprodutos refratários como a benzoquinona, hidroquinona e o clorocatecol, altamente tóxicos podem ser gerados pela CWPO (OLLIS, 1993; MUÑOZ *et al.*, 2011). Entretanto, quando realizadas individualmente, essas técnicas podem apresentar sérios problemas.

### 2.8.3.2. Processos homogêneos

A característica dos processos homogêneos ou pseudo-homogêneos é a sua ocorrência em uma única fase. Como geradores de radicais •OH utilizam-se o ozônio, peróxido de hidrogênio e o reagente de Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe<sup>2+</sup>), na presença ou na ausência de luz (LEGRINI *et al.*, 1993).

#### 2.8.3.2.1. Peróxido de Hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

O peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) é um oxidante químico eficiente, de fácil manipulação e bastante versátil, podendo ser utilizado para as mais variadas finalidades, sobretudo no tratamento de efluentes devido ao seu caráter seletivo sob determinadas condições. O peróxido de hidrogênio pode ser utilizado (controlando-se fatores como

temperatura, concentração, tempo de reação, adição ou não de catalisadores etc.) para oxidar um determinado oxidante mesmo na presença de outro, ou ainda originar diferentes produtos de oxidação para uma mesma espécie oxidável. Há pelo menos 20 anos, utiliza-se o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de águas, esgotos e efluentes industriais, em países desenvolvidos (MATTOS *et al.*, 2003, PERA TITUS *et al.*, 2004, BRITO & RANGEL, 2008).

O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> quando utilizado sozinho geralmente não alcança bons resultados, entretanto, quando associado à radiação ultravioleta e/ou um catalisador torna-se um excelente oxidante. A taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxilos bem como depende da matéria orgânica presente e da quantidade de oxidante adicionada ao sistema, sendo estas apontadas como desvantagens da utilização do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

O peróxido de hidrogênio é mais eficiente no tratamento de efluentes aquosos que a oxidação que utiliza como oxidante o oxigênio molecular, devido as suas propriedades. As condições utilizadas nos processos de tratamento de efluentes com o peróxido são próximas às condições ambientais (0,1-0,5 MPa, T < 80 °C). Contudo, a aplicação do peróxido de hidrogênio de forma isolada, é pouco utilizada, uma vez que a sua combinação com sistemas catalíticos potencializa a eficiência do processo (BRITO & RANGEL, 2008).

### 2.8.3.2.2. Ozônio

Segundo Kunz *et al.* (2002), o ozônio é um poderoso agente oxidante que pode ser utilizado na degradação de compostos orgânicos através de mecanismo direto (reação nucleofílica ou cicloadição) ou indireto, mediado por radical hidroxila formado pela decomposição do ozônio.

Os processos que utilizam o ozônio, além de degradar as moléculas contaminantes, possuem um alto poder de desinfecção, eliminando os microorganismos presentes, sejam estes patogênicos ou não, por isso tais processos têm sido muito estudados para o tratamento de efluentes industriais e águas potáveis. A sua reação com substâncias orgânicas apresenta duas etapas. Na primeira as moléculas de compostos orgânicos devido à presença da molécula de ozônio são decompostas em ligações insaturadas; na segunda substâncias orgânicas são oxidadas por radicais •OH (produtos da decomposição do ozônio em água). A formação de radicais •OH está descrita de acordo com as Equações (3) e (4) (WANG *et al.*, 2010).



A adição do peróxido de hidrogênio melhora sensivelmente o desempenho deste processo, devido ao aumento da formação de radicais hidroxilas. A grande desvantagem deste método é a baixa solubilidade do ozônio gasoso na fase líquida, o que dificulta a sua transferência.

#### 2.8.3.2.3. Peróxido de hidrogênio/UV ( $H_2O_2$ / UV)

O mecanismo de formação dos radicais hidroxilas mais aceito é o da fotólise, ou seja, a ruptura da ligação O-O pela luz ultravioleta, formando radicais hidroxilas, como mostra a Equação (5):



A faixa de comprimento de onda de luz UV utilizada na dissociação do  $H_2O_2$  é de 200-280 nm, sendo mais comum a utilização de lâmpadas de mercúrio que emitem um comprimento de onda de 254 nm (BALI, 2004).

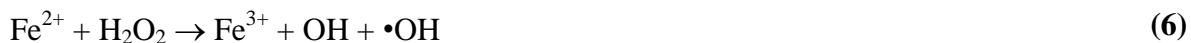
Stepnowsk *et al.* (2002) relata a degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes de indústrias petroquímicas utilizando o peróxido de hidrogênio com auxílio da radiação ultravioleta. Segundo, Chen *et al.*, (2003), o sistema  $H_2O_2$ /UV pode ser aplicado no tratamento de contaminantes orgânicos variando de ppb até ppm, convertendo-os em compostos inorgânicos inócuos.

No entanto, a eficiência do processo de peroxidação assistida pode ter uma redução devido à presença de íons seqüestrantes, isto é, espécies que podem capturar os radicais hidroxilas fotoquimicamente produzidos. Os íons carbonatos, cloretos, sulfatos são importantes representantes deste fenômeno (WISZNIOWSKI *et al.*, 2004).

As análises dos compostos intermediários por cromatografia na degradação do fenol pelo processo Fenton, verificou-se inicialmente que o catecol formado atuava como catalisador da reação Fenton devido à regeneração dos íons Fe(II). Ocorria um aumento nas correntes anódicas e catódicas do catecol, quando da adição de Fe(II), indicando efeito catalítico na oxidação dos pares catecol/quinona/hidroquinona (ZANTA *et al.*, 2010).

#### 2.8.3.2.4. Foto – Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}/\text{UV}$ )

O Sistema Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) corresponde a um processo físico-químico que se vale da reação entre um sal ferroso e peróxido de hidrogênio, em meio ácido, que leva à formação de radicais hidroxila. Desta forma, o processo, representado pela Equação 6, corresponde a uma reação redox que leva à geração de um mol de radical hidroxila para cada mol de peróxido de hidrogênio que participe da reação. A cinética desta reação é favorecida, tendo uma constante  $k = 76 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , a  $30^\circ\text{C}$  e  $pH 3,0$  (GOZZO, 2001; PACHECO, 2004).



O poder oxidante do reagente Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) é atribuído aos radicais hidroxila provenientes da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio, forte oxidante não específico que em meio ácido e sob taxas superficiais controladas, reage com os compostos orgânicos em suas vizinhanças (KONG *et al.*, 1998; STASINAKIS, 2008; XIAOLIAN *et al.*, 2011).

O reagente Fenton tem sido estudado no tratamento de efluentes contendo petróleo, e sob taxas superficiais controladas, reage com os compostos orgânicos em suas vizinhanças (KONG *et al.*, 1998).

No processo Foto-Fenton, combina-se a aplicação da radiação UV a uma reação de Fenton. A produção de radicais  $\cdot\text{OH}$ , é acelerada pela fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o que contribui para alcançar uma maior eficiência (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Esse processo pode aumentar a eficiência de degradação dos compostos orgânicos, devido à contínua regeneração do ferro (II) via foto-redução do ferro (III) (ver a Equação 7).

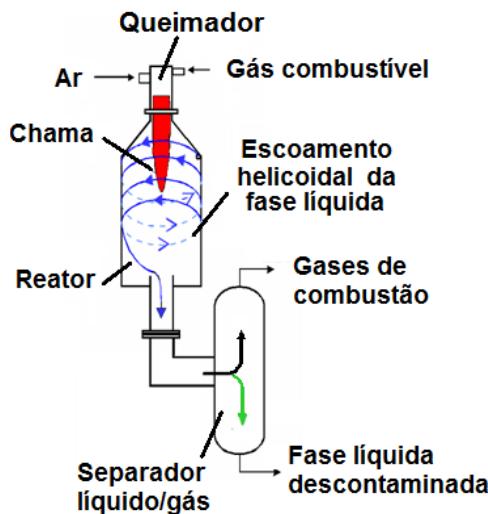


#### 2.8.3.2.5. Tratamento Térmico de Contato Direto (DiCTT)

Esta tecnologia foi desenvolvida originalmente no Centre de la Technologie de L’Energie de CANMET-Varennes (Canadá), denominada “Direct Contact Thermal Treatment - DiCTT” ou Tratamento Térmico de Contato Direto, baseia-se no contato direto entre o efluente contaminado e a chama do gás natural.

O efluente é injetado tangencialmente para produzir um fluxo helicoidal nas paredes internas do reator. O fluxo helicoidal permite um contato mais íntimo entre o efluente líquido e os radicais livres da chama, resultando na oxidação da fase líquida, ao

mesmo tempo evitando a incineração da mesma. O esquema do reator utilizado no processo DiCTT é ilustrado na Figura 7.



**Figura 7 -** Princípio da tecnologia “DiCTT”.

A temperatura elevada da chama contribui para o aumento do desempenho de oxidação dos radicais livres, bem como favorece que o processo de oxidação se realize completamente, na fase líquida, através do excesso de oxigênio presente na chama (TEODOSIO *et al.*, 2012; BRANDÃO *et al.*, 2013).

Uma planta operacional do processo tipo DiCTT apresenta uma configuração compacta, possibilitando a instalação vertical. Este arranjo favorece sua utilização em plataformas de prospecção de petróleo do tipo “off-shore”, onde o espaço físico é reduzido, o gás natural (residual) disponível e podendo ser conduzido à pressão atmosférica.

Os estudos de Benali *et al.* (2007), realizados em sistema contínuo, mostraram que, apesar do contato direto do líquido com a chama, a evaporação do mesmo é inferior a 6%, e que na saída do reator, o líquido apresentou temperaturas entre 60 e 70°C. Estas observações foram confirmadas pelos estudos de Oliveira (2009) e Teodosio (2012) em uma planta semi – industrial instalada no Laboratório de Processo Catalíticos (LPC) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). A taxa de evaporação se manteve abaixo de 5% e a temperatura do líquido na saída do reator se manteve na mesma faixa entre 60 e 70°C.

Brandão *et al.* (2013) operando a planta semi-industrial DiCTT com uma vazão de gás natural de 4,0 m<sup>3</sup> e excesso do ar de 10% conseguiram após 180 min, de processo uma de degradação do fenol de aproximadamente 100 % e uma conversão do Carbono

Orgânico Total - *CCOT* de 35%. Os autores também relataram a formação dos intermediários hidroquinona, catecol e parabenoquinona durante o processo de degradação do fenol. Foi evidenciado por Oliveira *et al.* (2009) e Teodosio (2012) , que é possível reduzir o teor dos intermediários da reação de degradação do fenol, transformando uma parte dos mesmos em ácidos orgânicos, e, nas etapas seguintes, em aldeídos e alcenos.

### **2.8.3.3. Processos heterogêneos**

#### **2.8.3.3.1. Fotocatálise heterogênea**

Os processos de Fotocatálise Heterogênea começaram a ser desenvolvidas nos anos 70, com o intuito de produzir combustíveis visando à transformação da energia solar em energia química através de pesquisas em células fotoeletroquímicas a partir de materiais baratos (BRITO & SILVA, 2012).

O semicondutor  $TiO_2$  tem sido amplamente utilizado na fotocatálise heterogênea, para a descontaminação ambiental e o tratamento de efluentes líquidos e/ou gasosos. O mecanismo de ação é baseado na absorção pelo  $TiO_2$  de fótons de energia suficiente para que o elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução do semicondutor ( $E_{abs} \geq E_{band-gap}$ ), gerando sítios oxidantes (lacunas) na banda de valência. Estas lacunas possuem potenciais capazes de oxidar a água adsorvida na superfície do semicondutor a radicais hidroxilas, que por sua vez desencadeiam as reações de oxidação que resultam na destruição dos compostos orgânicos presentes no meio. Os elétrons promovidos para a banda de condução podem migrar para a superfície do catalisador gerando sítios redutores capazes de reduzir o oxigênio a radicais superóxidos (PERNYESZI & DÉKÁNY, 2004).

#### **2.8.3.3.2. Oxidação Úmida (Wet Air Oxidation - WAO)**

A oxidação úmida do ar (Wet Air Oxidation - WAO, em inglês) é uma técnica que tem apresentado utilidade ao tratamento de efluentes, principalmente quando se trata de um efluente tóxico ou de difícil degradação pelos métodos convencionais. A rigor, é uma combustão onde a matéria orgânica presente é transformada em  $CO_2$  e  $H_2O$ . Entretanto, ocorrem em fase líquida a temperatura e pressão controlada. Dependendo da carga de matéria orgânica presente, o conteúdo energético liberado durante a oxidação pode ser

utilizado para retroalimentar o sistema mantendo-o funcionando e com ganho líquido de energia (LUNA, 2000; SUAREZ-OJEDA *et al.*, 2008).

A Oxidação Úmida (WAO) começou a ser aplicada comercialmente a partir do final da década de 1950, desenvolvida por Zimmerman e Diddams (ZIMMERMANN, 1958). No processo de oxidação úmida o oxigênio (puro ou proveniente do ar), é injetado na fase líquida, para oxidar substâncias nela presentes. Esta ocorre na fase líquida sob pressões e temperaturas elevadas para aumentar, a solubilidade do oxigênio e a velocidade de reação, respectivamente. A WAO conduz a formação de sais inorgânicos, compostos biodegradáveis simples ou a completa oxidação formando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (MIGUÉLEZ *et al.*, 1997; FU *et al.*, 2005; LUNA, 2000). Recentemente, a WAO tem sido combinada com outros métodos com a utilização de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e ultra-som para aumentar a taxa de oxidação (ANDREOZZI *et al.*, 1999). A degradação parcial é aceita se o produto final for inócuo (GÁLVEZ *et al.*, 2001).

A incineração é um método pelos quais compostos orgânicos residuais são oxidados na fase líquida. Enquanto, no processo WAO a oxidação desses materiais orgânicos ocorre na fase gasosa com temperaturas moderadas (125 – 320 °C) e pressão variando entre 5 a 200 bar a fim de evitar a evaporação da água, sendo o agente oxidante o oxigênio fornecido do ar, de uma avançada fonte de oxigênio ou mesmo o oxigênio puro. A solubilidade do oxigênio nestas temperaturas e a pressão propiciam a elevação da cinética de reações de oxidação que são obtidas durante a fase líquida, devido à pressão aplicada, ser maior do que a pressão de vapor saturado. A taxa de oxidação alcançada é uma função da temperatura, pressão parcial de oxigênio, tempo de residência e oxidação das várias espécies orgânicas presentes em águas residuais (CHAUZY *et al.*, 2010).

## 2.9. Planejamento Experimental

### 2.9.1. Delineamento de Experimentos

À medida que a quantidade de fatores cresce o número de experimentos que devem ser realizados aumentam de forma exponencial. Dessa forma no planejamento de qualquer experimento, deve-se primeiro decidir quais os fatores devem ser investigados bem como as respostas de interesse (BARROS NETO *et al.*, 2010).

O Projeto de Experimentos (*Design of Experiments - DOE*) foi desenvolvido a partir da década de 1920 por Fisher e posteriormente por Box, Hunter e Taguchi, entre outros importantes pesquisadores na área de estatística. Hoje, é difundido como uma das

mais importantes técnicas utilizadas para o desenvolvimento de novos produtos e muito difundida nos dias atuais (MONTGOMERY, 1991).

Segundo Montgomery (2001), definido o experimento deve-se realizar um teste, ou uma série de testes, nos quais são feitas mudanças intencionais nas variáveis de entrada de um processo ou sistema, de modo que possamos observar e identificar alterações nas respostas através dos dados obtidos.

A aleatorização é de extrema importância para que não ocorra distorção estatística nos resultados, pois impede que fatores indesejáveis, mascarem os efeitos a serem investigados (BARROS NETO *et al.*, 2002).

As etapas para utilização de um planejamento experimental em um determinado caso de estudo se resume em:

- Identificação de fatores que possam influenciar no processo de estudo;
- Conhecimento prévio do processo para a seleção adequada dos níveis fatoriais;
- Desenvolvimento da matriz de planejamento experimental que mais se adéqua ao estudo a ser realizado;
- Realização de experimentos e coleta dos dados experimentais;
- Análise de variância dos dados experimentais;
- Determinação dos valores otimizados dos parâmetros estudados.

De acordo com Galdámez e Carpinetti (2004) e Silva (2007), é sempre relevante definir o significado de parâmetros específicos para análise de dados, a fim de interpretar de forma mais eficaz a técnica de um bom planejamento experimental. Na Tabela 5, temos a definição dos parâmetros mais relevantes em um planejamento fatorial.

**Tabela 5** - Parâmetros relevantes em um Planejamento Fatorial.

Parâmetro	Função
Variáveis de Resposta	São os parâmetros nas quais o experimento sofre influência direta. Provocam mudanças consideráveis em um determinado ensaio;
Fatores de Controle	São os parâmetros que tem como objetivo avaliar os efeitos produzidos nas Variáveis de Respostas. Contribui na determinação se o fator estudado influencia ou não para a determinação do experimento;
Níveis de Fatores	São as condições operacionais na qual os fatores de controle irão contribuir com o delineamento do experimento em seus níveis;
Efeito Principal	É a mudança que ocorre junto à variável resposta produzida pelo nível do fator de controle.

Fonte: Galdámez e Carpinetti (2004); Silva (2007)

Um dos objetivos principais do DOE é encontrar condições de operação de processos que maximizem ou minimizem a resposta de um sistema.

As soluções decorrentes da utilização de Fatoriais  $2^k$  e  $2^{k-p}$  podem não ser ótimas do ponto de vista teórico, mas podem revelar-se muito interessantes em termos práticos. Esses Fatoriais  $2^k$  e  $2^{k-p}$  têm-se revelado extremamente úteis na caracterização de processo e identificação dos fatores que influenciam significativamente as características da qualidade, possibilitando assim uma melhoria de desempenho (PEREIRA & REQUEIJO, 2008).

O primeiro passo da otimização consiste na identificação dos fatores (variáveis) que têm maior influência na resposta. Assim, na fase inicial da investigação deve sempre recorrer-se a um Factorial  $2^k$  e  $2^{k-p}$  que permita reduzir um primeiro conjunto de fatores a um subconjunto constituído pelas variáveis mais importantes (PEREIRA & REQUEIJO, 2008).

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

### **2.9.2. Planejamento fatorial**

O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística que permite avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis em um determinado processo experimental. Em comparação com os planejamentos univariados, reduz consideravelmente a quantidade de ensaios além de aumentar a confiabilidade dos resultados (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 2005).

Industrialmente, estes planejamentos foram desenvolvidos inicialmente para estudo de funções polinomiais de resposta, onde o erro experimental, em geral, é bem pequeno, e as condições do experimento são mais facilmente controláveis (BOX *et al.*, 2005).

### **2.9.3. Planejamento Fatorial Completo**

O Planejamento Fatorial Completo é bastante utilizado quando se tem dois ou mais fatores ( $k$ ). Neste tipo de planejamento ocorrem todas as combinações possíveis dos níveis existentes em cada fator sendo avaliado quantitativamente a influência dos fatores

sobre as variáveis de resposta de interesse, além de ponderar quanto às possíveis interações entre os fatores que são relevantes (BOX et al., 1978).

As principais vantagens da técnica fatorial  $2^k$  é que através da análise dos ensaios, podem ser indicadas as principais tendências e determinar a direção promissora para os ensaios subsequentes (MONTGOMERY, 2009).

Um exemplo é o tipo de procedimento com um planejamento fatorial de três fatores (A, B e C) e dois níveis -1 e +1. O nível -1 representa o limite inferior na qual o fator em estudo pode assumir e o nível +1 representa o limite superior. A matriz de planejamento para este fatorial  $2^3$  é apresentada na Tabela 6:

**Tabela 6:** Matriz de planejamento experimental fatorial  $2^3$

Experimento	Fatores			Variável de Resposta
	A	B	C	
1	-1	-1	-1	$Y_1$
2	+1	-1	-1	$Y_2$
3	-1	+1	-1	$Y_3$
4	+1	+1	-1	$Y_4$
5	-1	-1	+1	$Y_5$
6	+1	-1	+1	$Y_6$
7	-1	+1	+1	$Y_7$
8	+1	+1	+1	$Y_8$

Fonte: Devor, Chang e Sutherland (1992)

#### 2.9.4. Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e Curva de Contorno (CC)

Essa técnica é otimizada em planejamentos fatoriais e apresenta duas etapas: “modelagem” e “deslocamento”, as quais são repetidas quando necessárias, a fim de obter a condição de otimização da superfície analisada (BARBETTA et al., 2010).

Na modelagem, por exemplo, o ajuste dos modelos simples (lineares ou quadráticos), é realizado para obter respostas dos planejamentos fatoriais. Já no deslocamento tem-se o caminho percorrido de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória obtida pelos resultados variando de forma mais intensa.

É importante termos em mente, que o método de superfície de resposta é um procedimento sequencial (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

A partir da descrição gráfica do modelo ajustado, denominada como “superfície de respostas”, assim como a projeção de seus cortes através do plano dos fatores gerando as curvas de contorno, pode-se simplificar a interpretação dos resultados.

#### 2.9.4.1. Método do Gradiente Ascendente ou Descendente (Steepest Ascent or descent)

No início de uma pesquisa, geralmente, estamos distantes do ponto ótimo de operação do processo. Dessa forma aproximar-se da forma mais rápida e economicamente possível é o objetivo do pesquisador (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

Para encontrar rapidamente esta região em que o ponto ótimo se encontra, podemos utilizar o método da Máxima Inclinação Ascendente. Quando se está longe da região onde o ponto ótimo se encontra, um modelo de 1<sup>a</sup> ordem deve ser aplicado sequencialmente, em direção ao ponto ótimo, seguindo o caminho ascendente, ou seja, na direção em que o aumento da variável resposta seja máximo (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

O método da máxima inclinação ascendente é constituído de várias etapas apresentadas a seguir (CALADO & MONTGOMERY, 2003)

Etapas do Método de Máxima Inclinação Ascendente:

1. Na maioria das situações as condições iniciais do processo encontra-se longe do ótimo. Dessa forma deve-se realizar experimentos com objetivo de ajustar um modelo de primeira ordem em uma pequena região de interesse definida pelas variáveis,  $x_1, x_2, \dots, x_k$ . O modelo de primeira ordem ajustado nessa região é dado pela seguinte equação.

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 + \sum_{i=1}^k \hat{\beta}_i x_i$$

As curvas de nível para esta superfície acima, são retas paralelas em série (linear).

2. Com a informação obtida na etapa anterior podemos determinar a direção de máxima inclinação ascendente. A direção de máxima inclinação ascendente (descendente) é a direção na qual a variável resposta de interesse aumenta/diminui mais rapidamente, respectivamente. Esta direção é tomada a partir do centro da região de interesse sendo perpendicular às curvas de nível;
3. Ensaios experimentais devem ser realizados ao longo da direção de máxima inclinação ascendente até que nesta região o aumento nos valores da variável não sejam mais observados;
4. As etapas 1, 2 e 3 são repitadas a partir da nova região encontrada na etapa 3. Este procedimento deve ser realizado enquanto houver ajuste do modelo de primeira ordem aos dados obtidos;

5. Havendo falta de ajuste dos dados ao modelo de primeira ordem, experimentos adicionais devem ser realizados para determinação da condição ótima de operação do processo. A determinação da condição ótima, geralmente, envolverá o ajuste de um modelo de segunda ordem;

$$\hat{y} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \hat{\beta}_i x_i + \sum_{i=1}^k \hat{\beta}_i x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \hat{\beta}_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

### 2.9.5. Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

Este tipo de delineamento é de característica simétrica e de segunda ordem, que constitui o fatorial ( $2^k$ ), apresentando um ou mais pontos centrais, e os pontos axiais, tendo a finalidade de reduzir o número de ensaios, obtendo normalmente um erro mínimo nos experimentos. Nesses processos, costuma-se repetir o ponto central, a fim de melhorar as estimativas dos efeitos quadráticos e aumentar os graus de liberdade para o erro, além de muitas vezes requerer poucos ensaios para a sua realização em relação aos fatoriais completos (MATEUS *et al.*, 2001).

A principal característica de um Delineamento Composto Central está na otimização do sistema, e, então, avaliar o delineamento de acordo com os pontos axiais e a parte curvilínea formada durante a resposta otimizada do processo. Nesse delineamento, existem para um determinado número de fatores, os ortogonais, não ortogonais e/ou rotacionais, podendo ser divididos de forma ortogonal em blocos, tendo a possibilidade de trabalhar com poucas combinações entre os seus fatores e níveis (CHAVES, 2008).

No Planejamento Experimental Fatorial, também conhecido como Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) é bastante comum em experimentos com variáveis independentes, pois englobam diversas combinações entre os níveis a partir de dois fatores, além de apresentar a vantagem de fornecer o maior número possível de graus de liberdade para o resíduo. Neste planejamento fatorial, costuma-se utilizar um número menor de medidas, explorando todo o espaço experimental para obtenção de respostas de dados práticos (RODRIGUES & IEMMA, 2009).

#### 2.9.5.1. Adição de Pontos Centrais

Para obter uma aproximação da inferência estatística, é comum a repetição de pontos fatoriais no espaço experimental, o que possibilita tanto o cálculo de resíduos quanto do erro padrão e das estimativas através de intervalos nas respectivas análises. A repetição também no ponto central, por exemplo, é bastante eficaz na obtenção das respostas entre os níveis atribuídos aos fatores, melhorando a qualidade do processo em

termos de precisão e exatidão, pois permite avaliar a variação do erro experimental quando não se tem réplicas nos referidos ensaios dos pontos fatoriais (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

### 2.9.5.2. Adição de Pontos Axiais

É comum expressar um polinômio de segunda ordem com coeficientes reais na variável  $x$ , a fim de ajustar dados experimentais, conforme a Equação (8):

$$p(x) = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + e \quad (8)$$

onde:  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_n$  são números reais, denominados coeficientes do polinômio. O coeficiente  $a_0$  é o termo constante. Define-se o modelo polinomial de modo geral a partir da Equação (8):

$$p(x) = a_0 + \sum a_j x_j + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{jj} x_j^2 + e \quad (9)$$

Na Equação (8) existe um polinômio que apresenta 6 parâmetros, sendo “4 pontos fatoriais e a média dos pontos centrais”, o que possibilita 5 valores insuficientes para estimar os 6 parâmetros, sendo necessário adicionar ao fatorial  $2^k$ ,  $2^2 = 4$  pontos axiais gerando um Delineamento Composto Central (RODRIGUES & IEMMA, 2009).

Os pontos axiais são definidos através de pontos  $(\pm\alpha)$ , onde  $\alpha = (2^k)^{1/4}$ , também denominado DCCR. Sendo assim, um DCCR com 2 níveis apresenta, “ $(2^k)$  pontos fatoriais +  $(2 \times k)$  pontos axiais + um número eventual de pontos centrais” (pelo menos 4). Na Tabela 7 a seguir estão representados os referidos valores de  $\alpha$  para determinados tipos de níveis (BARROS NETO *et al.*, 2010).

**Tabela 7 – Valores definidos de  $\alpha$  para determinados níveis de  $k$ .**

$k$	2	3	4	5	6
$\alpha$	$\pm 1,4142$	$\pm 1,6818$	$\pm 2,0000$	$\pm 2,3784$	$\pm 2,8284$

Na etapa de otimização de um processo é importante à realização de um experimento para a obtenção de respostas; calcular os possíveis efeitos das variáveis independentes, os erros e analisar estatisticamente; elaborar na execução de um DCCR modelos preditivos das respostas em função das variáveis independentes; realizar o teste “ANOVA” a fim de observar o melhor ajuste do modelo para calcular as possíveis respostas e os desvios entre os dados experimentais e os preditos; gerar as superfícies de

respostas e as curvas de contorno a fim de obter a otimização dos resultados operacionais das variáveis do processo e validar esses resultados experimentais através de ensaios nas condições de otimização antes da utilização em escala industrial (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

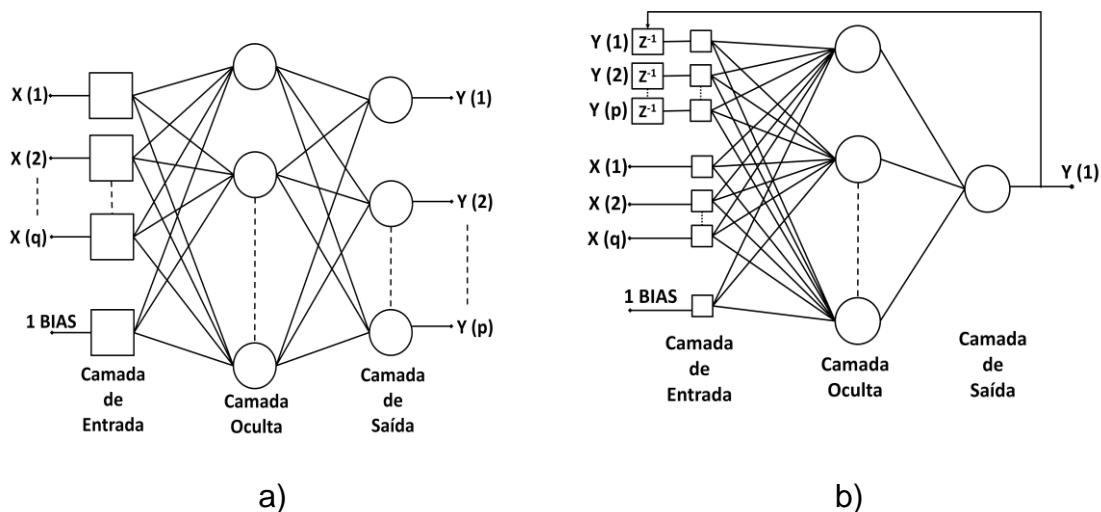
Na ANOVA ocorre uma análise na variabilidade das médias e das observações entre os grupos, como também na distribuição de Fischer ( $F$ ), com nível de significância de aproximadamente  $\alpha = 0,05$ , comumente atribuídos nos critérios para produção industrial (LIMA FILHO, 2010).

### 2.9.6. Modelagem com o uso de Redes Neurais Artificiais (RNAs)

A origem das RNAs é baseada nos modelos utilizados para descrever os neurônios biológicos, estas se compõem de unidades de processamento simples (neurônios), que calculam determinadas funções matemáticas, em geral, não lineares (KOVÁCS, 1996; HAYKIN, 1994; BRAGA *et al.*, 2000).

Nos modelos baseados por RNAs, o corpo do neurônio é emulado por uma função simples, esta efetua uma soma ponderada, ou seja, soma os valores de cada entrada multiplicada pelo seu peso associado. Se o valor for superior a um limite adotado, o resultado desta operação é submetido a uma função de ativação que ativa o neurônio artificial (BRAGA *et al.*, 2000).

Numa rede, é possível variar o número de camadas, o número de neurônios e o tipo de conexão entre os mesmos. A conexão poderá ser cíclica (Figura 8a), ou recursiva (Figura 8b).



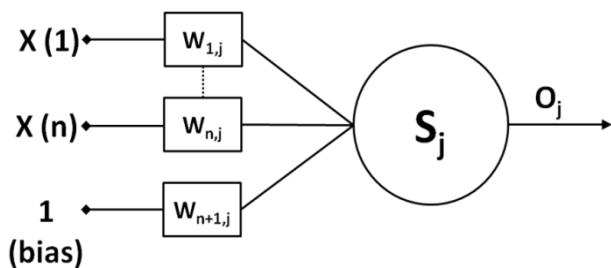
**Figura 8** – a) Rede camadas acíclica; b) Rede camada cíclica ou recursiva.

A saída, neste tipo de conexão, um neurônio na  $i$ -ésima camada não pode ser usada como entrada de neurônios em camadas de índice menor ou igual a  $i$ . A conexão também poderá ser acíclica, ou seja, a saída de um neurônio da  $i$ -ésima camada é usada como entrada de neurônios em camadas de índice menor ou igual a  $i$ . As entradas e saídas das camadas intermediárias podem, ou não, ser conectadas a todos os neurônios (GIROTO, 2002).

A utilização de uma RNA passa inicialmente por um processo de aprendizagem, no qual, através de um método de otimização, os pesos das conexões entre os neurônios são ajustados e guardam, ao final, o conhecimento que a rede adquire (GIROTO, 2002).

Na modelagem e simulação de processos químicos, geralmente é utilizada rede neural acíclica. Os neurônios de uma camada são conectados a todos os neurônios da camada seguinte. Todas as informações que saem de um neurônio de uma camada “ $i$ ” são ponderadas por um dado peso  $W_{i,j}$ . Após esta operação, é enviada a todos os neurônios da camada seguinte “ $j$ ”.

A convergência da rede neural está ligada ao conjunto de pesos  $W$ , a escolha certa dos pesos contribui na qualidade final da RNA. Com o objetivo de diminuir as dificuldades de convergência, todos os dados do conjunto de aprendizagem são normalizados. A Figura 9 apresenta um neurônio de uma camada “ $j$ ” da estrutura da rede. A última entrada de valor “1”, chamada “bias”, é um termo do polinômio não vinculado a uma variável de entrada. A “bias” tem, por analogia, a função do termo independente da equação de uma reta, isto é, se todas as entradas forem zero, a resposta pode ser diferente de zero.



**Figura 9** - Representação de um neurônio  $j$  da estrutura da rede.

Todas as variáveis de entrada  $X_i$  são ponderadas com um valor  $W_{i,j}$  e somadas, conforme a Equação (10):

$$S_j = W_{i,j+1} + \sum_{i=1}^n X_i \times W_{i,j} \quad (10)$$

A saída do neurônio,  $O_j$ , é, então, calculada a partir da expressão:

$$O_j = f(S_j) \quad (11)$$

A relação entre a entrada e a saída dos neurônios pode ser dada por diferentes funções (KOVÁCS, 1996). Uma das mais utilizadas é a função ativadora sigmoidal, do tipo:

$$f(z) = \frac{1}{1 + e^{-z}} \quad (12)$$

O treinamento de uma rede neural, ou aprendizado, consiste na determinação dos pesos,  $W_{i,j}$ , aplicados sobre as informações entre as camadas de neurônios, de forma a minimizar o erro quadrático, expresso na forma da função  $E$ . Esta função representa o valor acumulado das somas dos erros quadráticos entre os valores experimentais e os calculados pela rede neural, conforme mostrado na Equação (13).

$$min(E) = min \left[ \sum_{m=1}^M \sum_{k=1}^p (Y_{k,calc}^{(m)} - Y_{k,exp}^{(m)})^2 \right] \quad (13)$$

Onde “m”, representa a contagem dos resultados experimentais. Já o parâmetro “k”, que varia de 1 a  $p$ , representa a contagem das saídas da rede.

A minimização freqüentemente exige a apresentação da base de dados à rede por milhares de vezes. Desta forma, depara-se com as mesmas dificuldades associadas à otimização de processos, tais como: convergência, existência de mínimos locais, esforço computacional, entre outras.

Para se obter o conjunto de pesos,  $W_{i,j}$ , é preciso ter um conjunto de dados formado por subconjuntos de pares (entrada e saída) do processo, que constituem o conjunto de aprendizado. Este conjunto deve ser montado de tal forma que se contemplem todas as informações relevantes do processo. Tendo esse conjunto de dados, utiliza-se um algoritmo de otimização, obtendo-se o conjunto de pesos que satisfaça o critério dado pela Equação 13.

O algoritmo mais utilizado para determinar o conjunto de pesos,  $W$ , é o de retropropagação ("backpropagation"), que é uma derivação do gradiente descendente. Este é obtido a partir da minimização do resíduo quadrático ( $E$ ) com respeito a  $W_{i,j}$ . Desta forma, o gradiente  $\partial E / \partial W_{i,j}$  pode ser calculado e, consequentemente, a direção a que será

adotada no processo de minimização do resíduo (RUMELHART & McCLELLAND, 1986).

Uma característica dos processos químicos é que a maioria deles são fortemente não lineares, dificultando a obtenção de modelos fenomenológicos, a ponto de conseguir-se apenas modelos extremamente simplificado, válido em condições muito específicas. Assim, as redes neurais surgem como uma técnica interessante devido a sua característica de ‘aprender’ o que ocorre no processo, podendo-se contornar as dificuldades de obtenção de modelos fenomenológicos. Entretanto, o sucesso da modelagem e controle de processos via redes neurais depende do conhecimento das principais variáveis do processo, além de ser necessária uma base de dados que contenha todas as informações do processo e abranja o domínio desejado.

A complexidade dos mecanismos reacionais de processos oxidativos avançados geram imensas dificuldades para a determinação de modelos cinéticos baseados na fenomenologia da reação. O radical hidroxila não é seletivo, isso dificulta bastante até em fenômenos cinéticos simples. Os modelos fenomenológicos envolvem a solução de equações de balanços de massa, momento e energia térmica, além, em processos photocatalíticos, de equações de conservação de energia radiante. Modelos matemáticos simplórios não conseguem propor de forma satisfatória o processo, por isso, são utilizados modelos baseados em redes neurais artificiais (NASCIMENTO *et al.*, 1994; GIROTO, 2002).

Na Engenharia Química, a utilização de redes neurais teve início com Hoskins e Himmelblau (1988). Os autores utilizaram este método para modelar trabalhos em detecção e diagnóstico de falhas, assim como em modelagem e controle de processos químicos. Desde então diversas aplicações foram sugeridas.

Göb *et al.* (1999) estudaram a cinética de degradação da 2,4-dimetil amina, empregando a reação foto-Fenton e a modelagem do processo foi realizada através das redes neurais.

O modelo foi utilizado para simular o comportamento do sistema e para otimizar o processo. Silvares (2001) desenvolveu e comparou a modelagem de um reator fotoquímico utilizando equações fenomenológicas e equações empíricas através de redes neurais para o tratamento de efluentes contendo fenol. Catorceno e Texeira (2009) estudaram a degradação do fenol em meio aquoso combinando-se o ozônio com radiação UV ( $O_3/UV$ ) e o ozônio com peróxido de hidrogênio ( $O_3/H_2O_2$ ). Propuseram modelos matemáticos

baseados em redes neurais artificiais relativos à taxa de remoção de matéria orgânica para cada processo estudado.

Nogueira *et al.* (2009) estudaram a degradação de poluentes fenólicos em meio aquoso utilizando o processo Foto-Fenton em um reator solar. Utilizaram RNA para estimar a taxa de reação, apresentando bons resultados com o mesmo. Min Wu *et al.* (2012) apresentou um modelo integrado baseado em redes neurais artificiais para prever o ponto de queima de um processo de sinterização de chumbo-zinco. A dinâmica temporal do processo apresentava forte não-linearidade entre as variáveis operacionais, contudo, o modelo baseado em RNA apresentou excelentes resultados de predição. Zacharias Frontistis *et al.* (2012) realizaram a modelagem da cinética da fotocatálise heterogênea (UV-A/TiO<sub>2</sub>) do 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) por meio de redes neurais artificiais. A RNA foi construída por cinco variáveis de entrada, treze neurônios na camada escondida e uma variável de saída (conversão EE2).

Ongen *et al.* (2013) utilizaram redes neurais artificiais para prever o poder calorífico do gás produzido pela gaseificação do lodo desidratado derivado do tratamento de efluentes de um indústria de curtume. Puig-arnavat *et al.* (2013) utilizaram redes neurais artificiais para prever o rendimento e a composição do produto da gaseificação de biomassa em gaseificadores de leito fluidizado. Lipika Das *et al.* (2013) aplicaram a técnica de RNAs para predizer a eficácia da degradação da carbamazepina por oxidação fotocatalítica com a radiação ultravioleta utilizando titania-zircônia como catalisador para a foto-oxidação.

Mahmoud *et al.* (2014) realizaram a modelagem e simulação de um sistema gerador de ozônio reciclado via oxidação eletroquímica da água por meio de redes neurais artificiais. Majid Bagheri *et al.* (2014) realizou a modelagem por meio de RNAs para prever o comportamento de um reator em batelada para o tratamento de esgoto. Foi utilizada a técnica Perceptron Multi Layer (MLP) e Função de Base Radial (RBF). Khataee *et al.* (2014) estudaram a oxidação do fenol em meio aquoso utilizando fotocatálise heterogênea com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> combinado com uma abordagem alternativa do processo Foto-Electro-Fenton. Foi utilizado cátions de Mn<sup>2+</sup> como catalisador da reação eletro-Fenton no lugar dos cátions de Fe<sup>2+</sup>. Utilizaram RNA acoplado com algorítmo genético para prever a eficiência da oxidação do fenol e de encontrar a condição ideal para a máxima remoção deste contaminante.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

##### 3.1.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de pureza analítica

- Solução de ácido sulfúrico 0,1 M – utilizado para o ajuste do *pH* na faixa ácida utilizada nos ensaios;
- Solução de hidróxido de sódio 0,1 M – utilizado para ajuste do *pH* na faixa básica utilizada nos ensaios;
- Peróxido de hidrogênio 35% - utilizado com agente oxidante, geradores de radícias hidroxila

##### 3.1.2. Equipamentos

- Reator PARR tipo laboratorial – equipamento utilizado para realização dos ensaios;
- Potenciômetro digital – medida do *pH* do meio reacional durante o processo de degradação da hidroquinona;
- Balança analítica- utilizada para pesagem das massas de hidroquinoana e catecol para preparação da solução;
- Analizador de Carbono Orgânico Total – Análise do teor de carbono orgânico total da amostra durante os ensaios;
- Cromatógrafo – utilizado para medição do residual de hidroquinoa ou catecol;
- Desmerilizador de água – utilizado para obtenção da água utilizada para preparação do efluente sintético;

#### 3.2. Metodologia

##### 3.2.1. Escolha das variáveis do processo

A escolha das variáveis baseou-se em trabalhos da literatura tais como: BENALI, 2007; PANICO & POWELL, 1994; FERREIRA *et al.*, 2007; MISHRA, 2005; TEODOSIO, 2012; BRANDÃO, 2013; OLIVEIRA, 2009, sendo estas apresentadas na Tabela 8.

**Tabela 8** - Fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial completo ( $2^4$ ).

Fator	Níveis		
	Inferior (-1)	Central (0)	Superior (+1)
1 $pH$	4	7	10
2 Temperatura ( $T$ , °C)	60	70	80
3 Vazão do Ar ( $Q_{Ar}$ , L.h <sup>-1</sup> )	50	100	150
4 Razão estequiométrica molar de hidroquinona/peróxido ( $R_{H2O2}$ , %)	25	50	75

Referência dos valores dos parâmetros: (BENALI, 2007; TEODOSIO, 2010; BRANDÃO, 2012; OLIVEIRA, 2009; PANICO & POWELL, 1994; FERREIRA *et al.*, 2007; MISHRA, 2005)

### 3.3. Definição das Variáveis Resposta

#### 3.3.1. Conversão do Carbono Orgânico Total – *CCOT*

A variável resposta, Conversão do Carbono Orgânico Total – *CCOT* mede a quantidade de carbono orgânico total convertida em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (mineralização) em um processo de tratamento de efluente sendo sua variação uma forma de medir a mineralização deste efluente, ou seja, conversão do orgânico em substâncias inócuas. A CCOT foi determinada segundo a equação 14:

$$CCOT(\%) = \frac{COT_0 - COT}{COT_0 - COT_B} \times 100 \quad (14)$$

onde

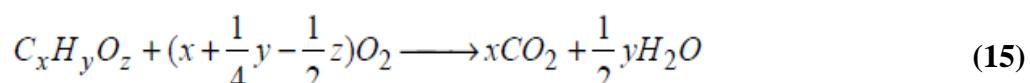
COT<sub>0</sub> : Carbono orgânico total inicial no efluente líquido;

COT: Carbono orgânico total no efluente líquido no ponto de amostragem no determinado instante;

COT<sub>B</sub> : Carbono orgânico total da água desmineralizada (branco).

#### 3.3.1.1. Mineralização

A mineralização de um componente orgânico é o processo de transformação deste em compostos que possam ser despejados em corpos d'água, segundo Kim e Vogelpohl (1998). Para carboidratos, a reação de mineralização pode ser definida como:



Quase sempre a reação de mineralização é feita em várias etapas, e muitas vezes há a presença de compostos intermediários, como o radical hidroxila, de meia vida muito curta devido à alta reatividade.

### 3.3.2. Degradação do Composto Orgânico – *DEG*

A variável, Degradação do Composto Orgânico – *DEG*, mede a quantidade do orgânico tóxico oxidado durante o processo oxidativo avançado, sendo avaliada de acordo com a seguinte equação:

$$DEG(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (16)$$

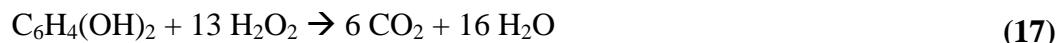
onde

$C_0$  : Concentração inicial da hidroquinona ou catecol no efluente líquido;

$C$  : Concentração da hidroquinona ou catecol no efluente líquido no ponto de amostragem no determinado instante;

### 3.3.3. Definições de parâmetros de operação e magnitudes calculadas

Uma proporção estequiométrica de 100% molar para a hidroquinona em peróxido de hidrogênio corresponde ao número de moles de peróxido de hidrogênio necessária para converter completamente um mol de hidroquinona em monóxido de carbono e água, de acordo com a estequiometria da reação descrito pela Equação 17:



Proporções molares diferente de 100% são calculadas proporcionalmente usando a estequiometria da reação.

### 3.3.4. Avaliação da estabilidade da hidroquinona com a temperatura

Foi realizado um ensaio sem adição do oxidante (branco), peróxido de hidrogênio, para avaliação da estabilidade da hidroquinona frente a uma temperatura de processo superior a temperatura ambiente. Os valores das variáveis do processo utilizados estão descritos na Tabela 9.

**Tabela 9** – Valores operacionais utilizados para as variáveis do ensaio em branco

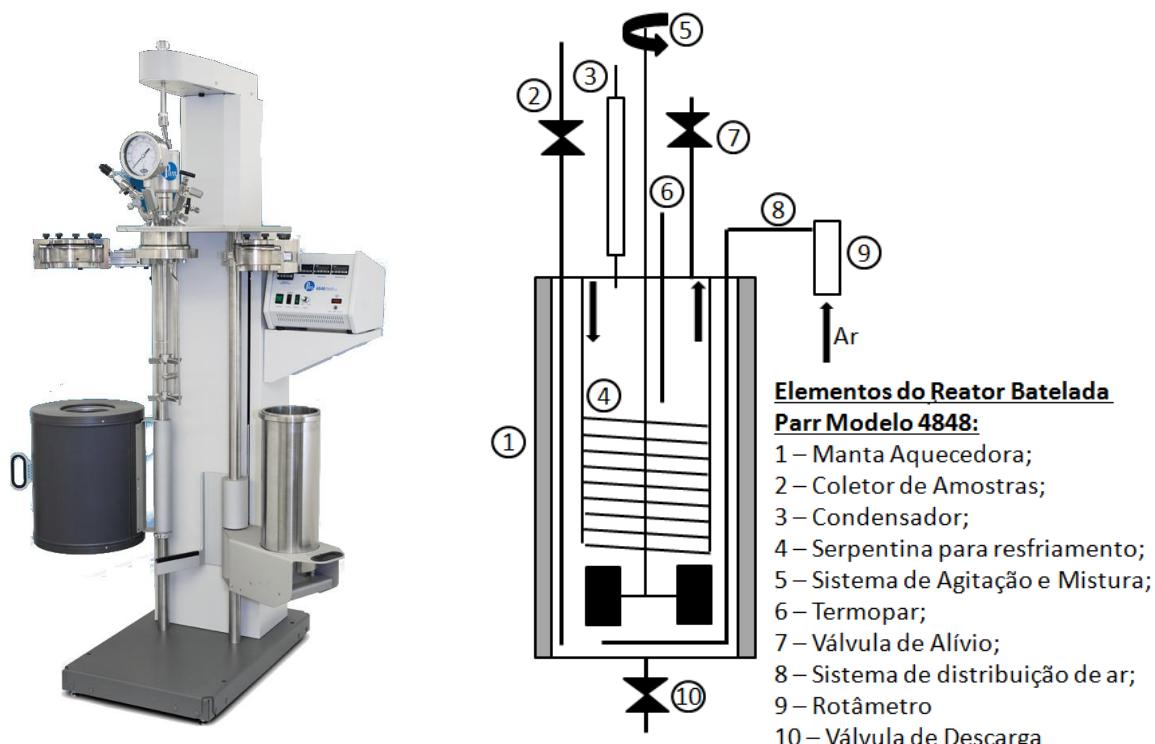
Fator		Valor
1*	<i>pH</i>	7,0
2	Temperatura (T, °C)	70
3	Vazão do Ar ( $Q_{AR}$ , L.h <sup>-1</sup> )	100
4*	Razão molar de hidroquinona/peróxido de hidrogênio ( $R_{H2O2}$ , %)	0

Tempo operacional: t = 180 min.

### 3.4. Cinética de Oxidação da Hidroquinona e do Catecol em Reator Batelada de Bancada

#### 3.4.1. Aparato Experimental

Para os experimentos realizados nesta etapa foi utilizado um reator Parr modelo 4848 em aço inoxidável, apresentado na Figura 10. O reator PARR é um sistema de tipo batelada, mecanicamente agitado, de capacidade 1,8 L (volume útil de 1,3 L), com controle simultâneo da pressão, temperatura e da velocidade de agitação. A sua confecção com aço inox, permite a avaliação das variáveis cinéticas da reação de oxidação da hidroquinona em função dos perfis de temperatura, bem como vazão de ar e da concentração do peróxido de hidrogênio.

**Figura 10** - Reator Parr, modelo 4848.

### 3.4.2. Metodologia Experimental

Foi preparada 1,3 L de uma solução de hidroquinona com concentração aproximada de 500 mgL<sup>-1</sup> e feito o ajuste do *pH* inicial do efluente para o valor desejado para o ensaio de acordo com a matriz do planejamento fatorial (Tabela 11) com as soluções de NaOH 0,1M e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M, se *pH* básico ou se *pH* ácido, respectivamente. A solução contendo o efluente modelo foi então colocada em um reator de bancada PARR tipo batelada, provido de sistema de agitação, controle de temperatura e entrada para alimentação de ar, sendo adaptado a este um sistema de condensação de vapores. Em seguida o sistema foi fechado e vedado mecanicamente, sendo ajustada rotação (500 rpm) e a temperatura de acordo com o planejamento fatorial para o ensaio em questão e então ligado o sistema de refrigeração. Após a homogeneização e estabilização da temperatura, foi coletada a amostra inicial sendo logo após, adicionado a quantidade de oxidante (peróxido de hidrogênio) requerida para o ensaio, estabelecendo-se uma vazão de ar para o sistema e ligando-se o cronômetro para contagem do tempo do processo (180 min). Após a coleta da amostra inicial (tempo, 0 min) e a cada 45 min foi coletada uma amostra (ao todo cinco amostras de aproximadamente 20 mL cada) sendo a mesma resfriada e em seguida analisado o *pH*, o Carbono Orgânico Total (COT) e a concentração residual do orgânico tóxico por cromatografia líquida. Ao final do processo o sistema foi desligado e realizada sua limpeza.

Em todas as etapas contidas da pesquisa, o procedimento operação do reator batelada foi o mesmo, distinguindo entre si as condições iniciais dos fatores estudados. O processo foi executado em pressão atmosférica. Para o resfriamento do sistema utilizou-se uma corrente de água à temperatura ambiente como fluido refrigerante. Para o ensaio no ponto ótimo as amostras foram coletadas no início do processo e a cada 20 min do restante do tempo, sendo o volume de cada amostra de 5,0 mL, num total de 10 amostras. As amostras foram então diluídas com aguá desmineralizada para posterior análise no analisador de carbono orgânico total.

## 3.5. Técnicas Analíticas

### 3.5.1. Carbono Orgânico Total (COT)

Para a análise quantitativa do processo de mineralização da hidroquinona e do catecol, foi utilizado um analisador de Carbono Orgânico Total de alta sensibilidade Shimadzu, catalisador de alta sensibilidade, modelo TOC-Vcsh, o qual é capaz de quantificar simultaneamente os índices de Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total. As

análises foram feitas em triplicatas onde foram obtidos valores do Carbono Inorgânico (CI) e do Carbono Total (CT) e duravam em média 10 min.

### 3.5.2. Cromatografia em fase Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A primeira etapa no desenvolvimento do método analítico por CLAE consistiu em um estudo para dominar a escolha da fase móvel a ser empregada na análise. Com o objetivo de identificar as melhores condições de resolução e separação dos picos dos compostos orgânicos alvos, foram investigados diferentes composições de fases móveis antes dos testes experimentais.

As análises de CLAE foram executadas utilizando-se um sistema modular Shimadzu – Prominence com detector (UV/VIS) e sistema integrado de aquisição de dados. A coluna empregada foi a CLC-ODS(M)/(C-18) com um comprimento de 25 cm, para detecção da hidroquinona e do catecol. O modo de eluição usado foi o isocrático (composição da fase móvel constante durante toda análise), temperatura do forno (400 °C), o volume de injeção (20  $\mu$ L), composição da fase móvel (10 % metanol UV/CLAE- marca DINÂMICA e 80 % água Milli-Qui), vazão da fase móvel de 1,0 mL/min, comprimento de onda do detector UV de 270 nm para identificação do catecol e da hidroquinona.

## 3.6. Técnicas estatísticas

A seqüência de etapas desenvolvidas durante o trabalho de pesquisa é mostrada abaixo na Tabela 10.

**Tabela 10** - Etapas desenvolvidas durante delineamento experimental

Etapa	Técnica	Objetivo	Fatores
1	Fatorial 2 <sup>4</sup>	Definição da significância dos fatores	$pH$ , $T$ , $Q_{AR}$ e $R_{H2O2}$
2	*Método MMIA	Caminhar para o ótimo	$pH$ , $T$ , $Q_{AR}$ e $R_{H2O2}$
3	Fatorial 2 <sup>2</sup>	Fatorial em torno do ponto de inflexão	$pH$ e $R_{H2O2}$
4	DCCR	Obtenção da superfície de resposta	$pH$ e $R_{H2O2}$

\*A temperatura ( $T$ ) foi mantida constante em 90 °C a partir do 3º ensaio no MMIA e nos tratamentos posteriores; A vazão de ar ( $Q_{AR}$ ) foi fixada em 50Lh<sup>-1</sup> em todos os ensaios a partir do MMIA

### 3.6.1. Fatorial completo

Nesta primeira etapa foram realizados os ensaios para obtenção do fatorial completo ( $2^4$ ). A matriz do planejamento da é mostrada na Tabela 11.

**Tabela 11** – Matriz para a obtenção do fatorial  $2^4$ .

Ensaio	pH	T (°C)	Q <sub>AR</sub> (Lh <sup>-1</sup> )	R <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> (%)
1	4	60	50	25
2	10	60	50	25
3	4	80	50	25
4	10	80	50	25
5	4	60	150	25
6	10	60	150	25
7	4	80	150	25
8	10	80	150	25
9	4	60	50	75
10	10	60	50	75
11	4	80	50	75
12	10	80	50	75
13	4	60	150	75
14	10	60	150	75
15	4	80	150	75
16	10	80	150	75
17*	7	70	100	50
18*	7	70	100	50
19*	7	70	100	50
20*	7	70	100	50

### 3.6.2. Método da Máxima Inclinação Ascendente (3º Etapa)

Na segunda etapa foi utilizado o Método da Máxima Inclinação Ascendente – MMIA. A matriz dos ensaios é mostrada na Tabela 12.

Nesta etapa a vazão de ar foi fixada em  $50 \text{ L.h}^{-1}$  e a temperatura a partir do 3º ensaio ficou constante em  $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A equação 24 (Capítulo 4, ítem 4.2.3) obtida após análise do fatorial completo serviu de parâmetro para os cálculos de  $x_i$ ,  $\Delta x_i$  e  $\zeta_i$ .

**Tabela 12** – Matriz dos ensaios da etapa MMIA (caminho da máxima inclinação a partir do ponto central das variáveis codificadas).

Ensaio	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$pH$	$T$	$R_{H2O2}$
$C_{xi}$	0	0	0	7	70	50
$C_{xi} + \Delta x_i$	0,16	1	0,35	7,5	80	59
$C_{xi} + 2\Delta x_i$	0,31	2	0,70	7,9	90	67
$C_{xi} + 3\Delta x_i$	0,47	3	1,04	8,4	90	76
$C_{xi} + 5\Delta x_i$	0,62	4	1,39	8,9	90	85
$C_{xi} + 6\Delta x_i$	0,78	5	1,74	9,3	90	94
$C_{xi} + 7\Delta x_i$	0,93	6	2,09	9,8	90	102
$C_{xi} + 8\Delta x_i$	1,09	7	2,44	10,3	90	111
$C_{xi} + 9\Delta x_i$	1,24	8	2,79	10,7	90	120
$C_{xi} + 10\Delta x_i$	1,40	9	3,13	11,2	90	128

$Q_{AR} = 50 \text{ Lh}^{-1}$ ;  $C_{xi}$  – Ponto Central da variável codificada  $x_i$ .

### 3.6.2.1. Cálculo de $x_i$ e $\Delta x_i$

$$x_i = \frac{\xi_i - C_{\xi_i}}{(\Delta \xi_i)} \quad (18)$$

$$\Delta x_i = \frac{\hat{\beta}_i}{\hat{\beta}_j / \Delta x_j} \quad i = 1, 2, \dots, k; \quad i \neq j \quad (19)$$

Onde:

$x_i$  – Variável  $i$  codificada

$C_{\xi_i}$  – Ponto Central da variável  $\xi_i$ ;

$\xi_i$  – Nível da variável  $i$  não codificada;

$\Delta \xi_i$  – Diferença entre o nível máximo (ou mínimo) e o ponto central da variável não codificada  $\xi_i$ .

$\beta_j$  - Maior coeficiente de regressão em módulo do modelo gerado ( $y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon$ ) para a variável  $CCOT$ .

$\beta_i$  - Coeficiente de regressão em módulo do modelo gerado ( $y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon$ ) para a variável  $CCOT$ .

$\Delta x_i$  = Incremento (tamanho do passo) das variáveis codificadas  $x_i$ .

$\Delta x_j$  = Diferença entre o nível máximo (ou mínimo) e o ponto central da variável codificada  $x_j$ .

Exemplo:

Cálculo da variável codificada,  $x_1$ , a partir da variável não codificada  $pH$  no ponto central ( $pH = 7$ ).

$$x_2 = \frac{7-7}{(10-7)} = 0/10 = 0$$

Cálculo do incremento a ser adicionado à variável codificada,  $x_1$ , apartir do ponto central, utilizando os coeficientes do modelo gerado para a variável CCOT (equação 24).

$$\Delta x_2 = |1-0| \frac{1,76}{11,34} \cong 0,16$$

### 3.6.3. Planejamento fatorial ( $2^2$ )

Na terceira etapa realizou-se um novo planejamento fatorial desta vez com apenas as 2 variáveis que se mostraram significativas e dois níveis ( $2^2$ ) a serem estudados, quando da utilização do MMIA. Abaixo na Tabela 13 encontra-se a matriz de planejamento do fatorial  $2^2$ , utilizado nesta etapa.

**Tabela 13 – Matriz do fatorial  $2^2$ .**

Ensaio nº	pH	R <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> (%)
1	9,0	90
2	11,2	90
3	9,0	130
4	11,2	130
5*	10,1	110
6*	10,1	110
7*	10,1	110

\*Ponto Central.

### 3.6.4. Delineamento Composto Central Rotacional - DCCR

Na quarta etapa utilizou-se um Delineamento Composto Central Rotacional - DCCR na investigação do ponto ótimo (ponto de máxima mineralização da hidroquinona). A matriz do delineamento é mostrada na Tabela 14.

**Tabela 14** – Matriz do Delineamento  
Composto Central Rotacional.

Ensaio nº	pH	$R_{H2O2}$
1	9,0	90
2	11,2	90
3	9,0	130
4	11,2	130
5**	8,5	110
6**	11,7	110
7**	10,1	82
8**	10,1	138
9*	10,1	110
10*	10,1	110
11*	10,1	110
12*	10,1	110
13*	10,1	110

\*\* Pontos Axiais; \*Pontos Centrais.

### 3.7. Validação das Condições Ótimas

Os valores preditos (ponto ótimo) pela função desejabilidade para variáveis independentes ( $pH$  e  $R_{H2O2}$ ) foram utilizados em ensaios em triplicata para a hidroquinona e para o catecol. A Tabela 15 mostra esses valores.

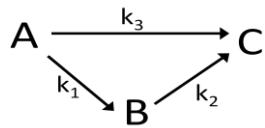
**Tabela 15** - Valores obtidos após aplicação da função desejabilidade (ponto ótimo).

	Fator	Valor
1*	$pH$	9,3
2	Temperatura (T, °C)	90
3	Vazão do Ar ( $Q_{AR}$ , L.h <sup>-1</sup> )	50
4*	Razão molar de hidroquinona/peróxido de hidrogênio ( $R_{H2O2}$ , %)	110

\*Váriaveis otimizadas pela função desejabilidade.

#### 3.7.1. Modelagem Cinética

Para a modelagem do avanço do COT, foi utilizado o Lumped Kinetic Model (LKM) ou Modelo Cinético Agrupado, proposto por Li *et al.* (1991), onde propôs-se que as oxidações da hidroquinona e do catecol ocorrem em etapas paralelas de acordo com a Figura 11 abaixo:



**Figura 11** – Esquema proposto para oxidação da hidroquinona.

Onde :

A - Contaminante inicial (hidroquinona);

B - Espécies orgânicas refratárias decorrentes da oxidação de A;

C - Dióxido de carbono formado da oxidação completa das espécies orgânicas (mineralização completa,  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ).

O balanço de massa para cada grupo de espécies é dado pelas Equações 20, 21 e 22:

$$\frac{dC_A}{dt} = -(k_1 + k_3)C_A \quad (20)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (21)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_3 C_A + k_2 C_B \quad (22)$$

Sendo  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  as constantes de velocidade das reações de A para B, de B para C e de A para C, respectivamente.

### 3.7.1.1. Modelo Cinético Agrupado (Lumped Kinetic Model, LKM)

Os métodos de otimização são utilizados para determinar os valores ótimos das variáveis que minimizam ou maximizam uma função objetivo.

Aplicando o modelo LKM (Equação 23) aos dados obtidos na otimização da hidroquinona e do catecol (mineralização da hidroquinona e do catecol no ponto ótimo) foram encontradas as constantes experimentais  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  com o uso do solver do software Excel.

$$\frac{COT(t)}{COT_0} = \left( \frac{k_1}{k_1 - k_2 + k_3} \right) e^{-k_2 \cdot t} - \left( \frac{k_2 - k_3}{k_1 - k_2 + k_3} \right) e^{-(k_1 + k_3) \cdot t} \quad (23)$$

### 3.8. Modelagem do Processo via Redes Neurais Artificiais

Para a modelagem matemática (5<sup>a</sup> etapa) dos dados experimentais coletados no reator batelada foi empregada a ferramenta computacional de Redes Neurais Artificiais (RNAs) com o software Statistica versão 8.0 (módulo Neural Networks). Os valores de *CCOT* (Tabela 36 em anexo) foram utilizados para o treinamento, teste e validação da rede neural e os dados da Tabela 16 (abaixo) foram utilizados pela rede neural para predição dos valores da conversão do carbono orgânico total - *CCOT* no ponto ótimo e comparação com os valores da *CCOT* obtidos experimentalmente para o ponto de máxima mineralização da hidroquinona (ponto ótimo).

**Tabela 16** – Dados utilizados para modelagem da hidroquinona por redes neurais artificiais.

Tempo	pH	T (°C)	$Q_{AR} (\text{Lh}^{-1})$	$R_{H2O2} (\%)$
0	9,3	90	50	110
20	9,3	90	50	110
40	9,3	90	50	110
60	9,3	90	50	110
80	9,3	90	50	110
100	9,3	90	50	110
120	9,3	90	50	110
140	9,3	90	50	110
160	9,3	90	50	110
180	9,3	90	50	110

\*Valores de *CCOT* a serem preditos pelo modelo gerado por redes neurais

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Avaliação da estabilidade da mineralização da hidroquinona à temperatura de processo

A Tabela 17 mostra o resultado do ensaio experimental para avaliar a degradação da hidroquinona medidas em Conversão de Carbono Orgânico Total - CCOT na ausência de oxidante a uma temperatura de processo de 70 °C após 180 min. É possível constatar que a mineralização da hidroquinona foi de 1,2% ao final do processo. Este resultado mostra que a degradação da hidroquinona dependente de outros fatores tais como: presença do oxidante (peróxido de hidrogênio), *pH* do meio reacional, além da temperatura.

**Tabela 17** – Resultados experimentais para a variação da CCOT na ausência do oxidante ( $H_2O_2$ ) em 180 min de processo.

Tempo (min)	COT ( $mgL^{-1}$ )	CCOT (%)
0	330,6	0,0
90	327,4	1,0
180	326,7	1,2

Parâmetros operacionais:  $pH = 7,0$ ;  $T = 70\ ^\circ C$ ;  $Q_{AR} = 100\ L/h$ ;  $R_{H2O2} = 0$ .

Diante do resultado apresentado na Tabela 17, foram iniciados os trabalhos para aplicação do delineamento de experimento. Os resultados obtidos foram analisados utilizando o software Statistica, considerando um nível de significância (estatisticamente significativo) de 95% de confiança.

A Tabela 18 mostra a matriz dos 16 experimentos (fatorial completo) com o acréscimo de 4 pontos centrais bem como os valores percentuais da mineralização (Conversão do Carbono Orgânico Total - *CCOT*) e da degradação (*DEG*) do contaminante (hidroquinona) observados.

A mineralização (*CCOT*) e a degradação (*DEG*) máximas alcançadas após esta etapa foi de 41,5% e 94,8%, respectivamente, ambas para o ensaio de nº 16, ou seja, quando foi utilizado os fatores em seus níveis máximos.

**Tabela 18** - Condições experimentais e resultados do primeiro planejamento fatorial.

Ensaio	pH	T (°C)	Q <sub>AR</sub> (L/h)	R <sub>H2O2</sub>	CCOT (%)	DEG (%)
1	4	60	50	25	4,2	37,6
2	10	60	50	25	3,5	32,4
3	4	80	50	25	12,2	51,3
4	10	80	50	25	25,8	83,2
5	4	60	150	25	2,2	17,0
6	10	60	150	25	1,1	37,7
7	4	80	150	25	19	56,9
8	10	80	150	25	21,3	59,2
9	4	60	50	75	3,4	13,0
10	10	60	50	75	5,4	40,3
11	4	80	50	75	31,6	72,5
12	10	80	50	75	30,1	76,2
13	4	60	150	75	4,1	35,6
14	10	60	150	75	6,3	28,1
15	4	80	150	75	30,1	75,2
16	10	80	150	75	<b>41,5</b>	<b>94,8</b>
17*	7	70	100	50	10,4	45,6
18*	7	70	100	50	9,7	39,3
19*	7	70	100	50	12,2	42,3
20*	7	70	100	50	8,9	36,0

\*Ponto central

## 4.2. Análise Estatística para a Variável Resposta CCOT

### 4.2.1. Fatorial Completo

A Análise de Variância com os resultados obtidos para o fatorial completo é mostrada na Tabela 19.

**Tabela 19** - Análise de Variância para a variável resposta CCOT (Fatorial Completo).

	SQ	GL	MQ	F	p
(1)pH	49,424	1	49,424	25,250	<b>0,015184</b>
(2)T	2058,052	1	2058,052	1051,441	<b>0,000064</b>
(3)Var	5,286	1	5,286	2,700	0,198868
(4)R	249,843	1	249,843	127,643	<b>0,001487</b>
1 by 2	34,408	1	34,408	17,579	<b>0,024746</b>
1 by 3	0,120	1	0,120	0,061	0,820383
1 by 4	0,002	1	0,002	0,001	0,978165
2 by 3	13,787	1	13,787	7,044	0,076734
2 by 4	136,603	1	136,603	69,789	<b>0,003596</b>
3 by 4	11,455	1	11,455	5,852	0,094240
<b>Falta de ajuste</b>	<b>156,350</b>	<b>6</b>	<b>26,058</b>	<b>13,313</b>	<b>0,028838</b>
Erro Puro	5,872	3	1,957		
SQ Total	2721,201	19			

SQ: Soma Quadrática; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média Quadrática; F: teste F ; p: p-value;  $R^2 = 0,94039$  ;  $R_{ajuste} = 0,87415$ .

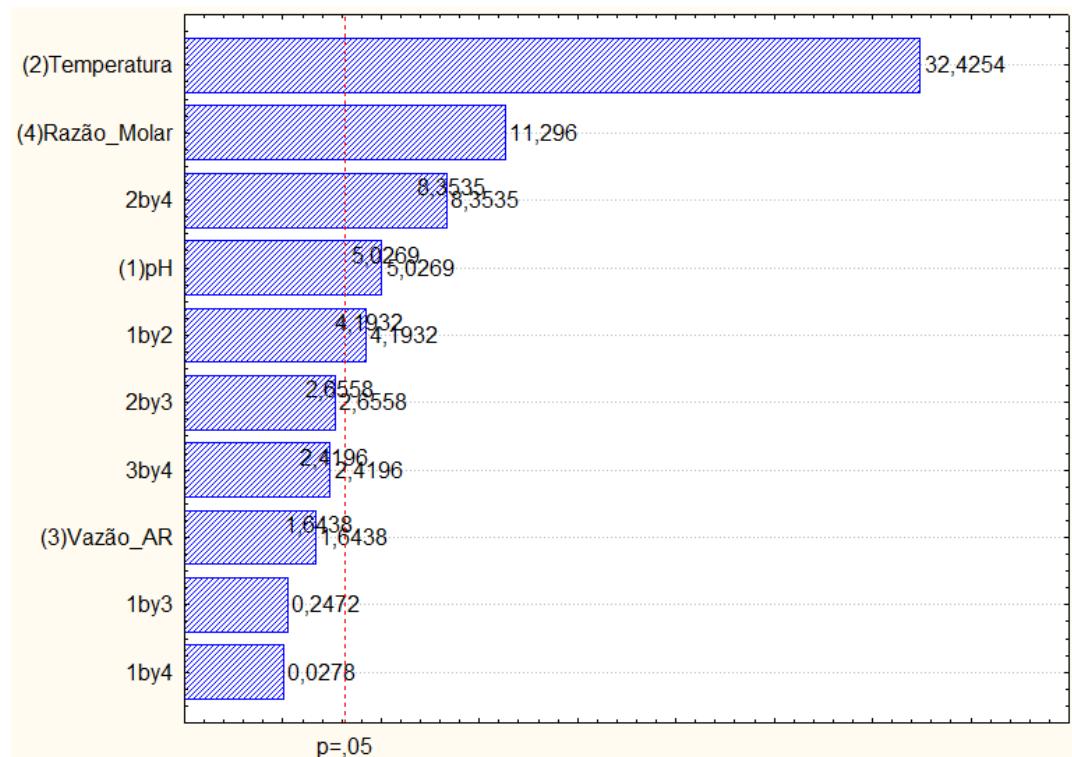
A estimativa dos efeitos dos fatores para a mineralização (CCOT) da hidroquinona é mostrada nesta tabela supondo ser as interações de terceira ordem desprezíveis. Pode-se notar que os fatores  $pH$ ,  $T$ ,  $R_{H2O2}$  se mostram significativos e o fator  $Q_{AR}$  não se mostrou importante dentro do nível de significância (95%) utilizado neste trabalho.

Os valores  $p-value$  associados ao efeito de cada variável é mostrado na coluna 6 ( $p$ ), onde nota-se que os fatores que possuem efeito significativo sobre a variável resposta possuem o  $p-value$  menores que 0,05.

O ajuste dos dados através do modelo linear não se mostrou adequado visto que a falta de ajuste mostrou-se significativa para uma significância de 95%. Porém, a exclusão de todos os efeitos e interações que não se mostraram significativos foi realizada para a confecção de um novo modelo.

#### 4.2.2. Diagrama de Pareto

O diagrama de Pareto, representado na Figura 12, mostra graficamente quais dentre os efeitos e interações que contribuem de forma significativa para a mineralização do efluente líquido tóxico como visto anteriormente de forma nominal pela tabela da ANOVA.



**Figura 12** - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a variável Conversão do Carbono Orgânico Total (CCOT)

#### 4.2.3. Análise de Variância para a Variável Resposta *CCOT*

A análise dos dados através da ANOVA para os fatores significativos é mostrada na Tabela 20 onde podemos constatar que a falta de ajuste ao modelo linear dos dados não é mais relevante (*p*-value > 0,05) após a retirada dos termos não significativos.

**Tabela 20** - Análise de variância para a *CCOT* (termos significativos).

	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
(1) <i>pH</i>	49,424	1	49,424	25,250	<b>0,015184</b>
(2) <i>T</i>	2058,052	1	2058,052	1051,441	<b>0,000064</b>
(4) <i>R</i>	249,843	1	249,843	127,643	<b>0,001487</b>
1 by 2	34,408	1	34,408	17,579	<b>0,024746</b>
2 by 4	136,603	1	136,603	69,789	<b>0,003596</b>
<b>Falta de ajuste</b>	<b>186,999</b>	<b>11</b>	<b>17,000</b>	<b>8,685</b>	<b>0,050620</b>
Pure Error	5,872	3	1,957		
Total SS	2721,201	19			

*SQ*: Soma Quadrática; *GL*: Graus de Liberdade; *MQ*: Média Quadrática; *F*: teste *F*; *p*: *p*-value;  $R^2 = 0,929$ ;  $R_{ajuste} = 0,908$ .

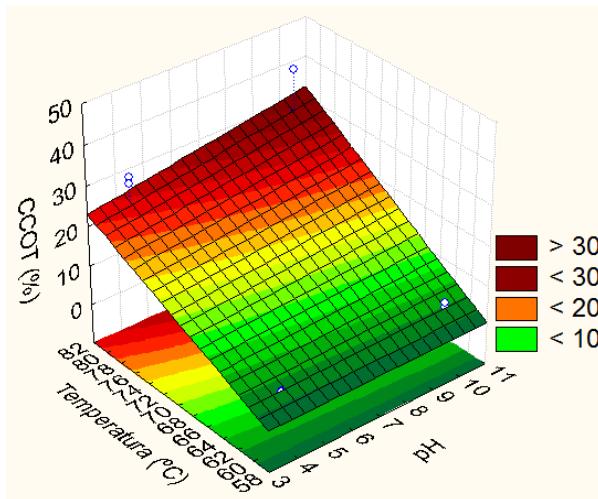
Das análises realizadas é possível inferir que a região do ponto de ótimo para a variável resposta *CCOT* ainda não foi alcançada, visto que, não existe uma curvatura dentro da faixa de valores utilizados para os fatores.

O modelo para a conversão do carbono orgânico total quando da utilização dos termos significativos é mostrado na equação 24:

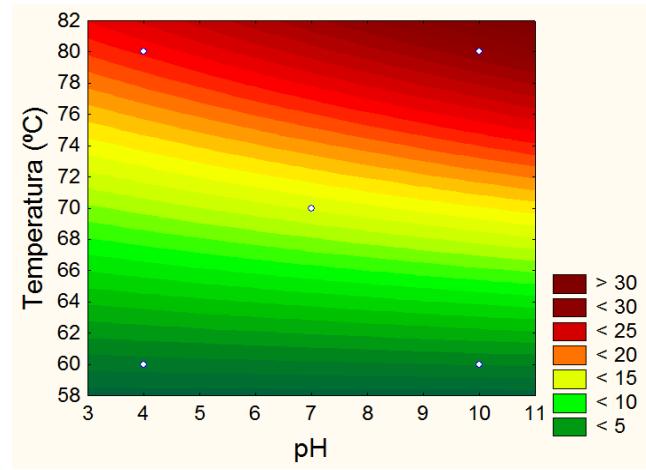
$$CCOT(\%) = 14,14 + 1,76pH + 11,34T + 3,95R_{H_2O_2} + 1,47pH * T + 2,92T * R_{H_2O_2} \quad (24)$$

#### 4.2.4. Superfícies de Contorno e de Resposta para a Variável *CCOT*

Com base no modelo ajustado foram construídas superfícies de resposta e contorno para a variação da *CCOT* em função das variáveis principais que se mostraram significativas. Nas Figuras 13 e 14 percebe-se que a variação do *pH* inicial do meio reacional tem pouca influência sobre a mineralização da hidroquinona, já a elevação temperatura do efluente líquido tem papel preponderante no aumento das taxas de mineralização do composto. A conversão do carbono orgânico total - *CCOT* aumenta quando os níveis destes fatores (*pH* e *T*) passam do nível inferior para o nível superior, podendo-se assim inferir que existe uma interação positiva entre estas duas variáveis sobre a mineralização da hidroquinona, tendo a temperatura uma maior contribuição.

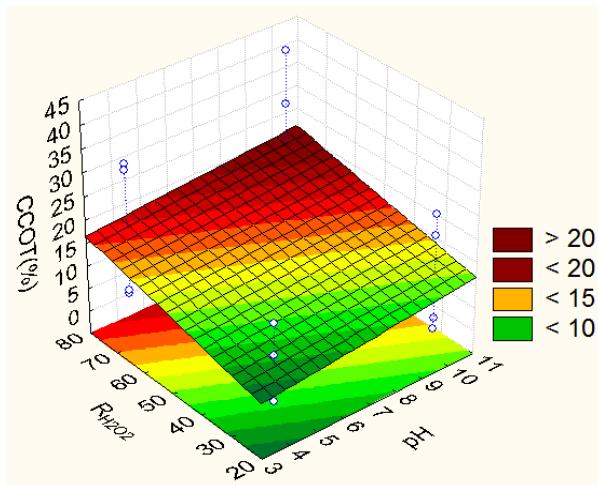


**Figura 13** - Superfície de Resposta para a CCOT em função das variáveis  $pH$  e  $T$ .

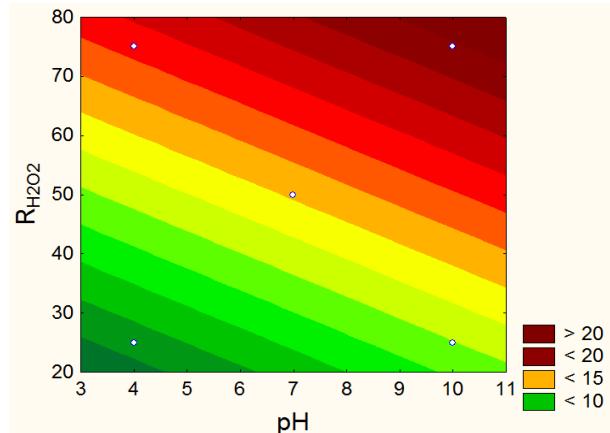


**Figura 14** - Superfície de Contorno para a CCOT em função das variáveis  $pH$  e  $T$ .

Na Figuras 15 e 16 percebe-se que a mineralização (CCOT) é maior para valores de  $pH$  e  $R_{H2O2}$  no seus níveis máximos, enquanto para seus níveis mínimos a mineralização alcança pequenos valores.



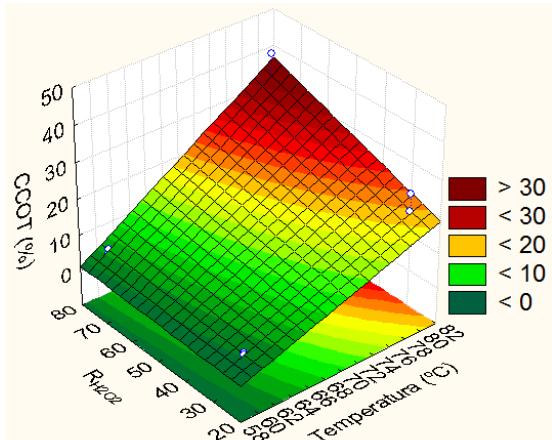
**Figura 15** - Superfície de Resposta para a CCOT em função das variáveis  $pH$  e  $R_{H2O2}$ .



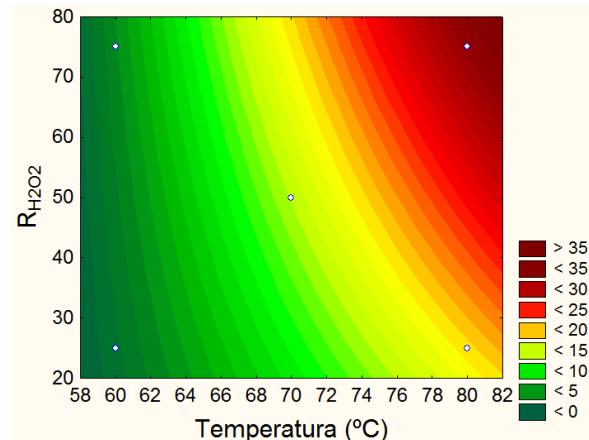
**Figura 16** - Superfície de Contorno para a CCOT em função das variáveis  $pH$  e  $R_{H2O2}$ .

Nota-se nestas Figuras que o aumento na CCOT sofre uma maior influência da variável razão estequiométrica molar hidroquinona/ $H_2O_2$  do que da variaável  $pH$ .

A influência da interação de  $R_{H2O2}$  e  $T$  sobre a mineralização (CCOT) pode ser observada nas Figuras 17 e 18. Quando os fatores  $R_{H2O2}$  e  $T$  estão em seus níveis máximos, 75% e 80° C, respectivamente, obtém-se uma mineralização de aproximadamente 35%.



**Figura 17** - Superfície de Resposta para a CCOT em função das variáveis  $R_{H2O2}$  e temperatura (T).



**Figura 18** - Superfície de Contorno para a CCOT em função das variáveis  $R_{H2O2}$  e temperatura (T).

Nestas Figuras é possível perceber a forte dependência da CCOT com a variação do fator temperatura (T). Pode ser constatado que a ação do oxidante é dependente da temperatura do sistema, ou seja, a mudança no nível da variável razão estequiométrica molar hidroquinona/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $R_{H2O2}$ ), tem pouca influência na mineralização do composto para baixas temperaturas.

#### 4.3. Análise da Variância - Degradação do efluente (DEG)

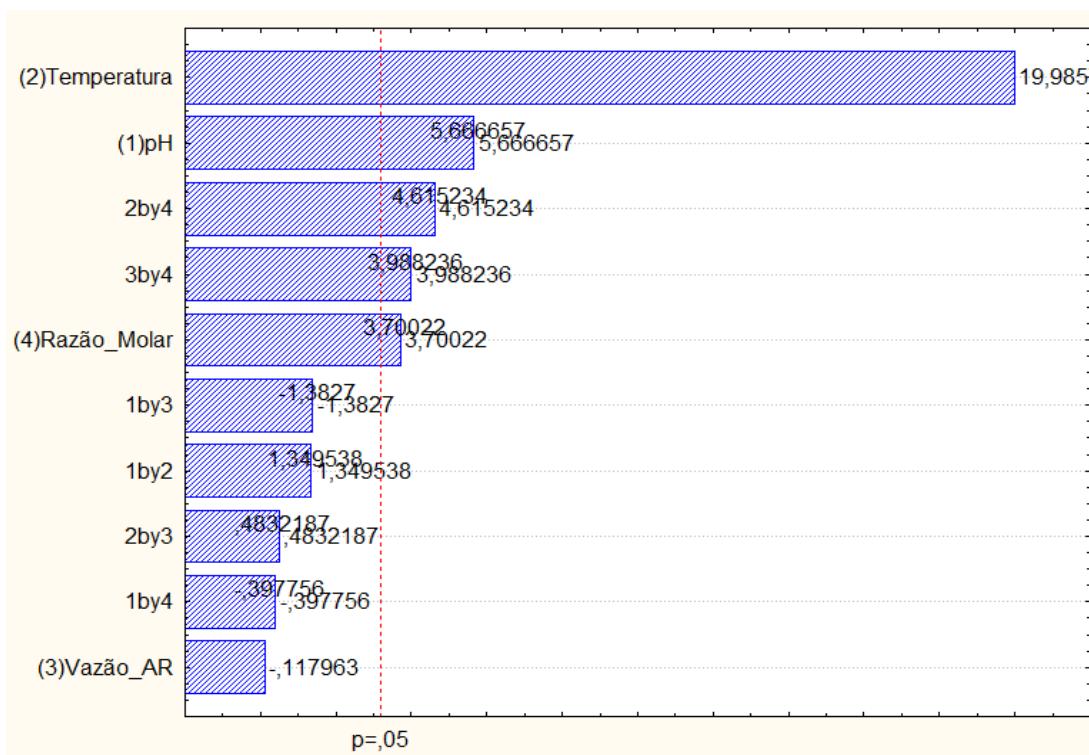
A Tabela 21 e a Figura 19 mostram a Análise de Variância e o diagrama de Pareto da variável resposta Degradação da Hidroquinona (DEG).

**Tabela 21** - Análise de Variância para a variável resposta *DEG* (Fatorial Completo)

	SQ	GL	MQ	F	p
(1)pH	539,731	1	539,731	32,1110	<b>0,010885</b>
(2)Temperatura	6713,698	1	6713,698	399,4282	<b>0,000274</b>
(3)Vazão_AR	0,234	1	0,234	0,0139	0,913551
(4)Razão_Molar	230,133	1	230,133	13,6916	<b>0,034273</b>
1 by 2	30,612	1	30,612	1,8213	0,269971
1 by 3	32,135	1	32,135	1,9118	0,260707
1 by 4	2,659	1	2,659	0,1582	0,717423
2 by 3	3,925	1	3,925	0,2335	0,662013
2 by 4	358,023	1	358,023	21,3004	<b>0,019141</b>
3 by 4	267,353	1	267,353	15,9060	<b>0,028225</b>
<b>Falta de ajuste</b>	<b>1060,709</b>	<b>6</b>	<b>176,785</b>	<b>10,5177</b>	<b>0,040030</b>
Pure Error	50,425	3	16,808		
Total SS	9289,635	19			

SQ: Soma Quadrática; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média Quadrática; F: teste F; p: p-value;  $R^2 = 0,88$ ;  $R_{Adj} = 0,75$ .

É possível constatar tanto na Tabela como também na Figura 19 que os efeitos atribuídos aos fatores principais  $pH$ ,  $R_{H2O2}$  e  $T$  são significativos enquanto que os efeitos para o fatores  $Q_{AR}$  não são significativos para a degradação da hidroquinona na faixa de valores utilizados para estas variáveis dentro do nível de significância utilizado neste trabalho (95 %). Também mostram-se significativos os efeitos das interações  $T^*R_{H2O2}$  (2\*4) e  $Q_{AR}^*R_{H2O2}$  (3\*4). Pela Análise de Variância vê-se que o coeficiente de regressão para o modelo foi de 87% e o coeficiente de ajuste de 73 % aproximadamente.



**Figura 19** - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados (Fatorial Completo); Variável: DEG.

A Tabela 22 mostra a Análise de Variância feita para os termos significativos da variável resposta  $DEG$ .

**Tabela 22**- Análise de variância para a variável resposta  $DEG$  (Fatorial Completo).

	SS	GL	MQ	F	p
(1) $pH$	539,731	1	539,731	32,1110	<b>0,010885</b>
(2)Temperatura	6713,698	1	6713,698	399,4282	<b>0,000274</b>
(4)Razão_Molar	230,133	1	230,133	13,6916	<b>0,034273</b>
2 by 4	358,023	1	358,023	21,3004	<b>0,019141</b>
3 by 4	267,353	1	267,353	15,9060	<b>0,028225</b>
Falta de ajuste	<b>1130,273</b>	<b>11</b>	<b>102,752</b>	<b>6,1132</b>	<b>0,081343</b>
Pure Error	50,425	3	16,808		
Total SS	9289,635	19			

SQ: Soma Quadrática; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média Quadrática; F: teste F; p: p-value;

$R^2=0,87$ ;  $R_{Adj}=0,83$ .

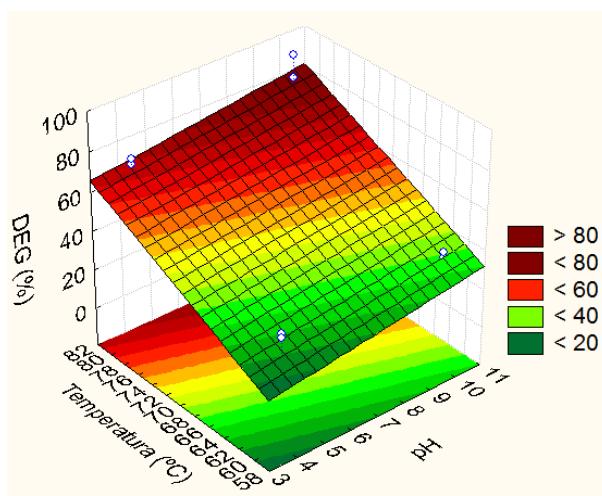
Nesta Tabela é possível constatar que após a retirada dos termos não significativos há redução no coeficiente de regressão ( $R^2 = 0,8345$ ), e um aumento no coeficiente de ajuste ( $R_{Adj} = 0,7904$ ). A falta de ajuste ao modelo linear mostrou-se não significativo.

Podemos inferir que, como um modelo linear proporcionará um bom ajuste aos dados para esta variável resposta (DEG), existe uma região de máxima degradação da hidroquinona, ou seja, um aumento na degradação da hidroquina ainda é possível, mesmo que, nesta etapa tenha sido alcançado 94,83% de degradação. O modelo obtido para a variável resposta DEG é mostrado na equação 25, abaixo.

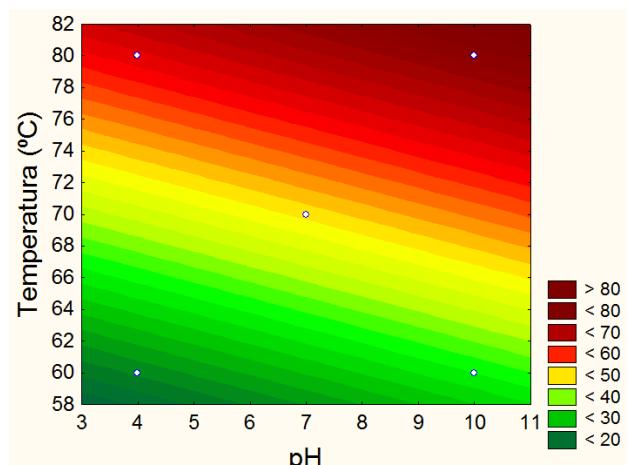
$$DEG (\%) = 48,42 + 5,87 pH + 20,42T + 3,86R_{H_2O_2} + 4,79T * R_{H_2O_2} \quad (25)$$

#### 4.4. Superfícies de Resposta e Curva de Contorno (Variável DEG)

Com base no modelo ajustado foram construídas superfícies de resposta e curvas contorno para a variação da variável resposta *DEG* em função das variáveis que se mostraram significativas. É possível constatar nos resultados apresentados nas Figuras 20 e 21 que o aumento nos valores da degradação do orgânico tóxico (hidroquinona) sofre uma maior influência da temperatura que do *pH* do sistema reacional.



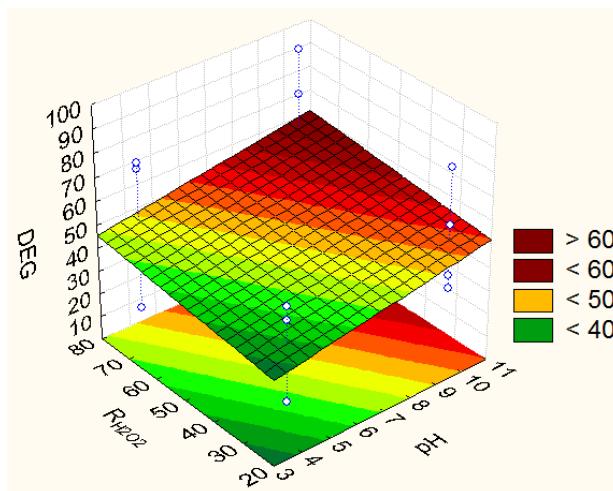
**Figura 20** - Superfície de Resposta para a DEG em função dos fatores pH e T.



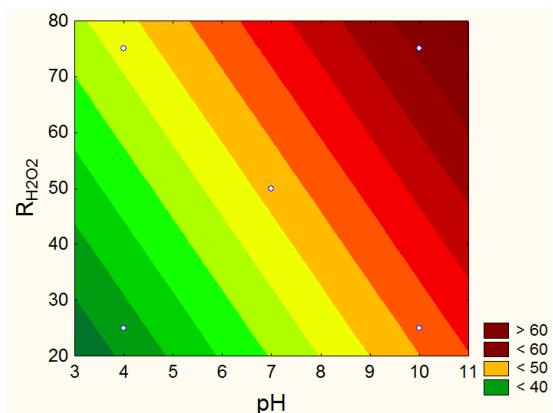
**Figura 21** - Curva de Contorno para a DEG em função dos fatores pH e T.

Esses resultados mostram que possivelmente com aumento do *pH* inicial do meio reacional a hidroquinona reage muito rapidamente com o oxigênio molecular (auto-oxidação em *pH* alcalino) para produção de quinonas obtendo-se uma solução de coloração castanha avermelhada.

A influência da interação de  $R_{H_2O_2}$  e  $pH$  sobre a degradação da hidroquinona (DEG) pode ser observada nas Figuras 22 e 23. Quando os fatores  $R_{H_2O_2}$  e  $T$  estão em seus níveis máximos, 75% e 80° C, respectivamente, obtém-se uma degradação de aproximadamente 80 %. Nota-se ainda nestas figuras que o  $pH$  do meio reacional influencia de forma mais efetiva a degradação do composto orgânico do que a razão estequiométrica molar ( $R_{H_2O_2}$ ).

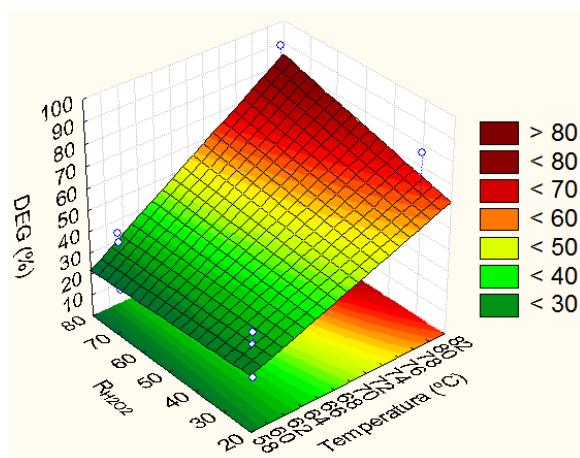


**Figura 22** - Superfície de Resposta para DEG em função dos fatores pH e  $R_{H_2O_2}$ .

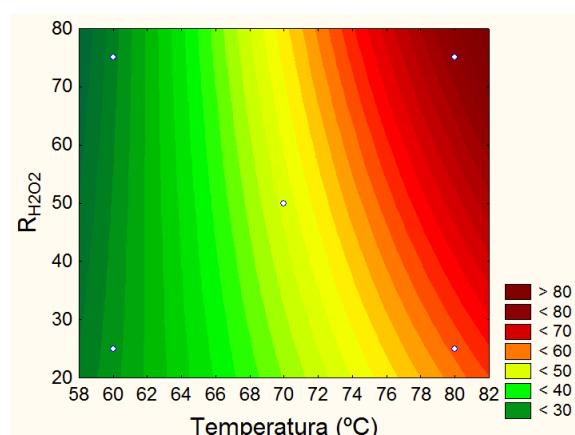


**Figura 23** - Superfície de Contorno para a DEG em função dos fatores pH e  $R_{H_2O_2}$ .

A influência da interação de  $R_{H_2O_2}$  e  $T$  sobre a degradação da hidroquinona (DEG) pode ser observada nas Figuras 24 e 25. Quando os fatores  $R_{H_2O_2}$  e  $T$  estão em seus níveis máximos, 75% e 80° C, respectivamente, obtém-se uma mineralização de aproximadamente 80 %. Nestas Figuras é possível perceber a forte relação entre o aumento da degradação do orgânico tóxico com a mudança do nível do fator temperatura. Percebe-se que a influência do fator  $R_{H_2O_2}$  na degradação da hidroquinona é bem mais discreto, sendo só percebido para altos valores da temperatura.



**Figura 24** - Superfície de Resposta para a DEG em função dos fatores T e  $R_{H_2O_2}$ .



**Figura 25** - Curva de Contorno para a DEG em função dos fatores T e  $R_{H_2O_2}$ .

Resultados similares para o sistema reacional fenol/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram encontrados nos trabalhos desenvolvidos por Teodosio *et al.* (2012) e Brandão *et al.* (2013). Nestes trabalhos foi percebido que a adição do oxidante influenciava na degradação do fenol até valores de aproximadamente 50%, tendo a partir deste valor pouca influência na degradação do referido composto orgânico tóxico.

A falta de dados na literatura sobre trabalhos que envolvam a degradação da hidroquinona e do catecol em efluentes industriais impossibilitam análise mais específica e comparativa entre os métodos utilizados para a destruição destes compostos.

#### **4.5. Método da Máxima Inclinação Ascendente - MMIA**

Nesta etapa da pesquisa o estudo da mineralização do efluente tóxico tornou-se mais importante, visto que, a degradação da hidroquinona alcançou na etapa anterior valores próximos aos 95 % (ensaio 16, Tabela 18) enquanto para a mineralização o maior valor alcançado foi de aproximadamente 42 %, dessa forma utilizou-se o modelo gerado para a variável resposta CCOT (equação 24) para implementação do Método da Máxima Inclinação Ascendente - MMIA.

A partir desta etapa, fixou-se a vazão de ar ( $Q_{AR}$ ) em seu nível inferior (50 L.h<sup>-1</sup>), já que, esta mostrou-se não significativa tanto para a mineralização como para a degradação do efluente sintético de hidroquinona. A temperatura do efluente foi mantida constante em 90 °C a partir do terceiro ensaio do MMIA para minimizar os efeitos da evaporação do meio reacional. Os experimentos foram realizados a partir do ensaio de nº 4 (Tabela 12), visto que, ensaios realizado em etapas anteriores mostravam que os ensaios não realizados não provocariam uma importante variação nos valores da CCOT e DEG.

Os resultados obtidos quando da aplicação do Método da Máxima Inclinação Ascendente – MMIA são mostrados na Tabela 23.

Nesta Tabela é possível observar que os valores da CCOT aumentam, atingem uma região de valores aproximadamente constantes (ensaios de 7 a 9) e logo após há uma redução desses valores. Pode-se inferir com estes resultados que possivelmente existe um ponto onde a conversão do carbono orgânico é máxima em torno desta região (ensaios de 6 a 10).

O aumento da CCOT nos ensaios (6 a 9) deve-se possivelmente ao aumento da velocidade de oxidação da hidroquinona em *pH* mais elevado.

A partir do ensaio 9 a continuidade do aumento do *pH* da solução inicial desloca o equilíbrio no sentido da formação da parabenzoquinona. A formação da hidroquinona

durante o ajuste do *pH* inicial do meio reacional foi constatada pelo escurecimento da efluente modelo (coloração vermelho – marrom).

**Tabela 23** - Resultados do planejamento do Método da Máxima Inclinação Ascendente.

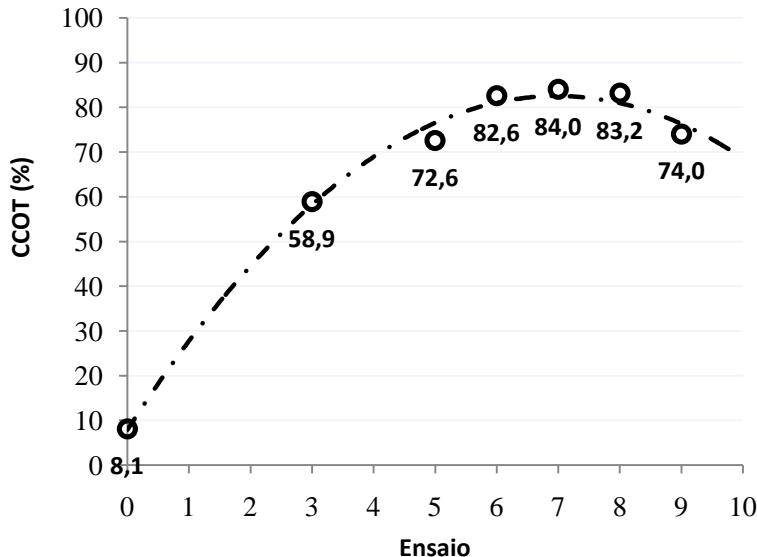
Ensaio nº	Incremento	$x_1$	$x_2$	$x_4$	<i>pH</i>	<i>T</i>	<i>R</i>	<b><i>CCOT (%)</i></b>	<b><i>DEG (%)</i></b>
1	$C_{xi}$	0	0	0	7	70	50	8,1	38,2
2	$C_{xi} + \Delta x_i$	0,16	1	0,35	7,5	80	59	—	—
3	$C_{xi} + 2\Delta x_i$	0,31	2	0,70	7,9	90	67	—	—
4	$C_{xi} + 3\Delta x_i$	0,47	3	1,04	8,4	90	76	58,9	94,9
5	$C_{xi} + 4\Delta x_i$	0,62	4	1,39	8,9	90	85	—	—
6	$C_{xi} + 5\Delta x_i$	0,78	5	1,74	9,3	90	94	72,6	98,8
7	$C_{xi} + 6\Delta x_i$	0,93	6	2,09	9,8	90	102	82,6	100,0
8	$C_{xi} + 7\Delta x_i$	1,09	7	2,44	10,3	90	111	84,0	100,0
9	$C_{xi} + 8\Delta x_i$	1,24	8	2,79	10,7	90	120	83,2	100,0
10	$C_{xi} + 9\Delta x_i$	1,40	9	3,13	11,2	90	128	74,0	100,0
11	$C_{xi} + 10\Delta x_i$	1,55	10	3,48	11,5	90	137	—	—

$Q_{AR} = 50 \text{ Lh}^{-1}$ ;  $C_{xi}$  – Ponto Central da variável codificada  $x_i$ ;

A concentração da quinona, produto intermediário da reação cataliza a oxidação da hidroquinona (CONNORS *et al*, 1976). A quinona reagindo com o diânon da hidroquinona formando um radical instável (semiquinona), que por sua vez pode reagir de forma rápida e expontanea com o oxigênio, formando um dímero estável, ou seja, fazendo com que o valor da *CCOT* atinja menores valores de *pH* próximo aos utilizados no referido ensaio (CONNORS *et al*, 1976 ).

Na Figura 26 a região em que encontra-se provavelmente o valor para a máxima mineralização pode ser mais facilmente percebida pela existência de um ponto de máximo.

Outro ponto importante a ser comentado é a grande evolução nos percentuais de conversão da *CCOT* por meio do MMIA. Na primeira etapa, fatorial completo ( $2^4$ ), foram atingidos percentuais máximos de *CCOT* de 42%, evoluindo para aproximadamente 80% após aplicação do MMIA. Isto mostra a excelente eficiência do método na procura das condições otimizadas do processo, possibilitando um aumento de 1,7 vezes na mineralização da hidroquinona.



**Figura 26** - Evolução da CCOT em função dos ensaios desenvolvidos na etapa do MMIA.

Para a variável resposta *DEG* a partir do ensaio de nº 5 temos que a degradação do composto orgânico tóxico (hidroquinona) foi praticamente completa (100%). Desta forma nas etapas posteriores a variável resposta *CCOT* passou a ser a única variável a ser investigada.

#### 4.6. Planejamento Fatorial $2^2$

Um novo planejamento foi elaborado em torno da região de curvatura da etapa anterior, (MMIA), no intuito de encontrar o ponto de máxima mineralização. A faixa de valores para os níveis dos fatores foram ajustados para esta etapa conforme os impedimentos relativos ao processo, sendo estes mostrados na Tabela 24.

**Tabela 24** - Fatores e níveis utilizados na 3<sup>a</sup> etapa da pesquisa (fatorial  $2^2$ ).

Fator		-	0	+
1	<i>pH</i>	9	7	11,2
2	<i>R<sub>H2O2</sub></i>	90	100	130

Os resultados obtidos para a mineralização e degradação da hidroquinona no segundo fatorial ( $2^2$ ) são apresentados na Tabela 25.

**Tabela 25** - Matriz para o planejamento  $2^2$  e resultados obtidos.

Ensaios nº	pH	R	COT
1	9,0	90	75,12
2	11,2	90	54,16
3	9,0	130	73,27
4	11,2	130	34,41
5*	10,1	110	76,00
6*	10,1	110	73,20
7*	10,1	110	75,60
8*	10,1	110	79,98
9*	10,1	110	78,00

\*Ponto Central

Na Tabela 25 é possível constatar que a Conversão do Carbono Orgânico Total – CCOT alcançou os maiores valores para os ensaios no ponto central (ensaios 5 a 9) ficando com uma média de 77,6 % aproximadamente.

#### 4.7. Análise para a variável COT

As análises realizadas no software Statistica 8.0 mostraram que os dois fatores principais  $pH$  e  $R_{H2O2}$  se mostraram significativos neste novo intervalo estudado como pode-se constatar através do diagrama de Pareto (Figura 27) e do resultado da Análise de Variância (ANOVA). É possível observar na Tabela 26 que o modelo linear não se ajusta aos dados o que pode ser comprovado por uma falta de ajuste significativa (Lack of Fit), indicando que possivelmente um modelo quadrático poderá melhor ajustar-se aos dados experimentais.

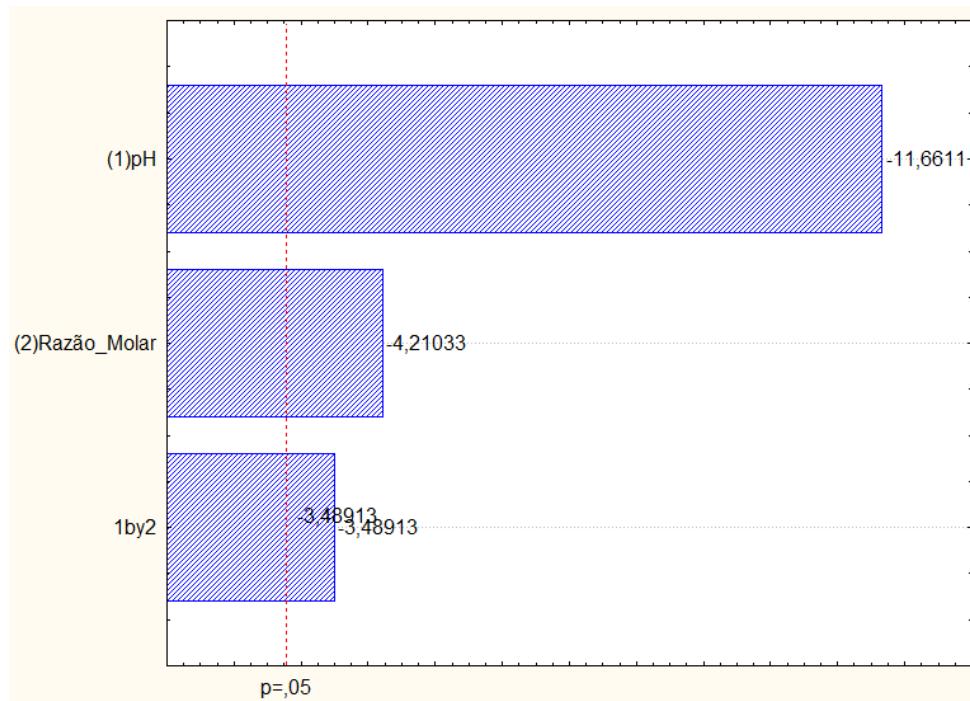
**Tabela 26** - Análise de variância para a variável resposta CCOT (Fatorial  $2^2$ ).

	SQ	GL	MQ	F	p
(1)pH	894,639	1	894,6393	136,0941	<b>0,000309</b>
(2)R	116,665	1	116,6646	17,7472	<b>0,013556</b>
1 by 2	80,093	1	80,0933	12,1839	<b>0,025110</b>
<b>Falta de ajuste</b>	<b>666,539</b>	<b>1</b>	<b>666,5385</b>	<b>101,3950</b>	<b>0,000547</b>
Pure Error	26,295	4	6,5737		
Total SS	1784,230	8			

SQ: Soma Quadrática; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média Quadrática; F: teste F;

p: p-value;  $R^2=0,6117$ ;  $R_{Adj}=0,379$ .

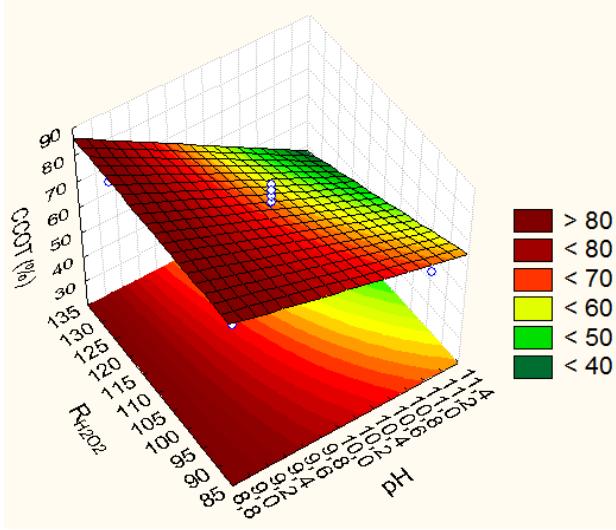
Outro parâmetro que confirma a não adequação ao modelo linear dos dados é o coeficiente de regressão ( $R^2$ ) que só consegue explicar 61,17 % da variação e do coeficiente de ajuste de apenas 38%.



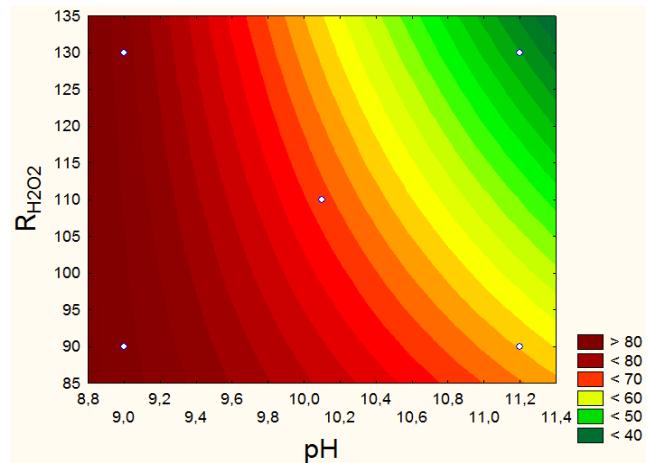
**Figura 27** – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a variável CCOT (Fatorial 2<sup>2</sup>);

A análise das superfícies de resposta e curva de contorno mostram que os valores da CCOT são maiores próximo ao intervalo inferior da variável independente  $pH$  e em todo o intervalo da variável dependente  $R_{H2O2}$  (ver Figuras 28 e 29, respectivamente).

O aumento da CCOT nos ensaios (6 a 9) deve-se possivelmente ao aumento da velocidade de oxidação da hidroquinona em  $pH$  mais elevado. A partir do ensaio 9, a continuidade do aumento do  $pH$  da solução inicial desloca o equilíbrio no sentido da formação da parabenoquinona. A formação da parabenoquinona durante o ajuste do  $pH$  inicial do meio reacional foi constatada pelo escurecimento da efluente modelo (coloração vermelho – marrom). A concentração da quinona, produto intermediário da reação cataliza a oxidação da hidroquinona. A quinona reagindo com o diânion da hidroquinona formando um radical instável (semiquinona), que por sua vez pode reagir de forma rápida e espontânea com o oxigênio, formando um dímero estável (CONNORS *et al*, 1976), ou seja, fazendo que o valor da CCOT atinja menores para valores de  $pH$  próximo aos utilizados no referido ensaio.



**Figura 28** - Superfície de Resposta para a CCOT em função dos fatores  $R_{H2O2}$  e pH.



**Figura 29** - Curva de Contorno para a CCOT em função dos fatores pH e  $R_{H2O2}$ .

#### 4.8. Delineamento Composto Central Rotacional

Ao planejamento fatorial da etapa anterior foram acrescentados os pontos axiais para a obtenção do DCCR. A matriz do planejamento do DCCR é mostrada na Tabela 27 com os resultados obtidos.

**Tabela 27** – Matriz dos resultados obtidos nos ensaios do DCCR.

Ensaio	pH	$R_{H2O2}$	CCOT (%)
1	9,0	90	75,12
2	9,0	130	73,27
3	11,2	90	54,71
4	11,2	130	34,41
5*	8,5	110	76,42
6*	11,7	110	50,01
7*	10,1	82	69,79
8*	10,1	138	73,12
9**	10,1	110	76,00
10**	10,1	110	73,20
11**	10,1	110	75,60
12**	10,1	110	79,98
13**	10,1	110	78,00

\* Pontos Axiais; \*\*Pontos Centrais

#### 4.8.1. Análise para a variável COT

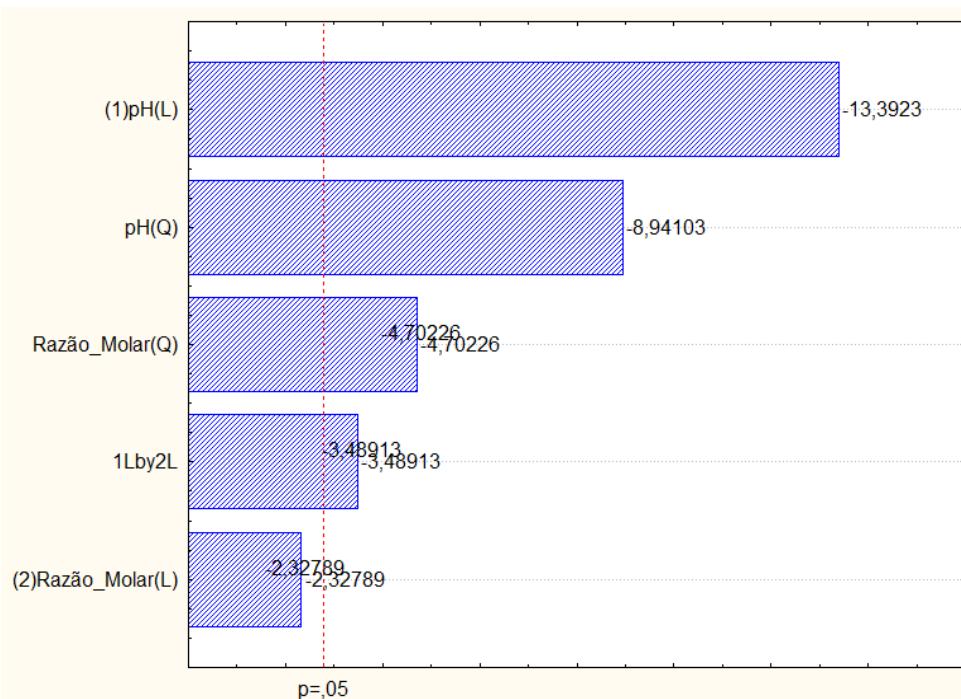
A análise de variância (Tabela 28) e o diagrama de Pareto (Figura 30) mostram que os fatores que influenciam a resposta são o  $pH$  (termo quadrático e linear) e o termo quadrático da razão estequiométrica ( $R_{H2O2}$ ). A interação entre esses dois fatores também mostrou-se significativa bem como a falta de ajuste ao modelo linear.

**Tabela 28** - Análise de variância para a variável resposta CCOT (DCCR).

	SQ	GL	MQ	F	p
(1) $pH$ (L)	1180,180	1	1180,180	179,3524	<b>0,000180</b>
$pH$ (Q)	526,037	1	526,037	79,9421	<b>0,000865</b>
(2)Razão_Molar(L)	35,659	1	35,659	5,4191	0,080438
Razão_Molar(Q)	145,497	1	145,497	22,1113	<b>0,009293</b>
1L by 2L	80,108	1	80,108	12,1741	<b>0,025143</b>
<b>Falta de ajuste</b>	<b>280,899</b>	<b>3</b>	<b>93,633</b>	<b>14,2295</b>	<b>0,013363</b>
Pure Error	26,321	4	6,580		
Total SS	2212,905	12			

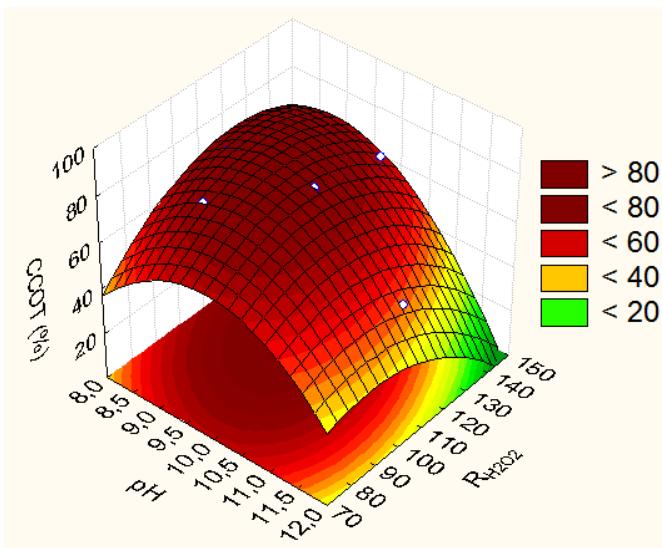
SQ: Soma Quadrática; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média Quadrática; F: teste F; p: p-value;  $R^2=0,86$ ;  $R_{Adj}=0,76$ .

Esse resultado comprova a existência de uma região de máximo onde encontra-se um ponto ótimo em que a mineralização alcança seus maiores valores. O modelo quadrático é o modelo que melhor se ajusta aos dados.

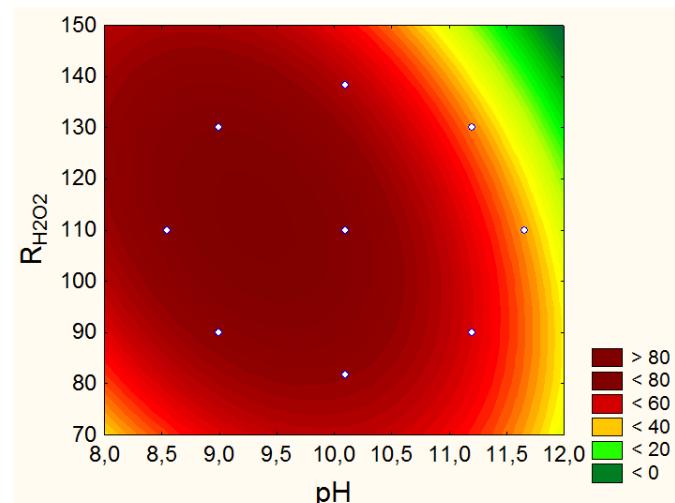


**Figura 30** - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a variável CCOT: (DCCR)

As superfícies de resposta e de contorno são mostradas nas Figuras 31 e 32, respectivamente.



**Figura 31** - Superfície de Contorno para a CCOT em função dos fatores pH e  $R_{H2O2}$ .



**Figura 32** - Superfície de Resposta para a CCOT em função dos fatores pH e  $R_{H2O2}$ .

A superfície de resposta (Figura 31) mostra a variação da CCOT em função do  $pH$  inicial do meio reacional e da razão estequiométrica molar hidroquinona/oxidante. É possível observar nestas Figuras uma região de curvatura, ou seja, uma região de máximo o que explica a falta de ajuste ao modelo linear obtido na análise da ANOVA.

A Figura 32 representa a curva de contorno para a variável resposta CCOT. Nesta Figura, é possível constatar que o ponto de máxima mineralização encontra-se numa faixa de  $pH$  de 8,7 a 10,0 aproximadamente e uma faixa de  $R_{H2O2}$  de 100% a 130%.

#### 4.8.2. Otimização para a CCOT (Função Desejabilidade - Desirability)

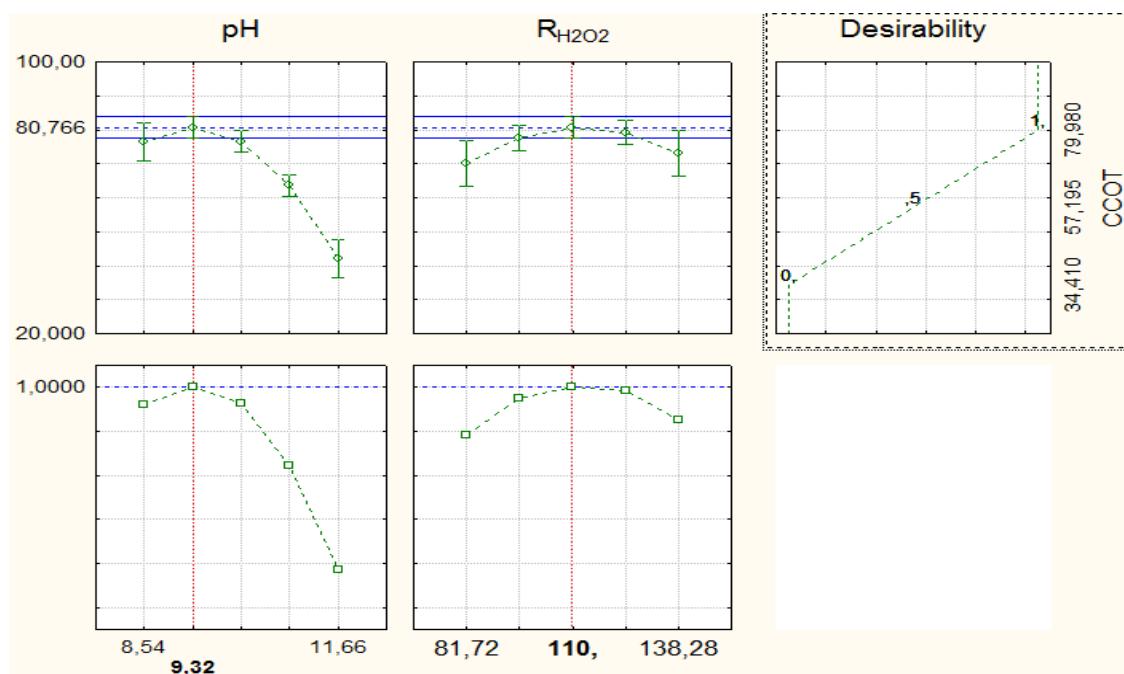
Para encontrar o ponto ótimo da mineralização da hidroquinona, foi utilizada a função desirability (desejabilidade), através do software Statística. A função *desirability* permite a transformação de cada variável resposta em uma função individual  $d_i$  que varia entre 0,0 (muito indesejável) e 1,0 (muito desejável). As variáveis dependentes são escolhidas dessa forma para termos uma maior *desirability* global. Na Tabela 29 e na Figura 33 encontram-se os valores do ponto crítico calculado através desta função.

**Tabela 29** - Valores dos pontos críticos para os fatores  $pH$  e  $R_{H2O2}$ , calculados pelo software statistica para a variável dependente CCOT.

Minimo observado	Valores críticos	Máximo Observado
$pH$	8,54	9,33
$R$	81,72	110,0

Valor predito para a CCOT (%) no ponto crítico (ótimo) = 80,77

A Figura 33 mostra o valor previsto para a mineralização da hidroquinona no ponto crítico, sendo este valor de aproximadamente 81% para os valores de  $pH$  e  $R_{H2O2}$  preditos.



**Figura 33** - Função deseabilidade, para a variável resposta  $CCOT$  no ponto ótimo.

#### 4.8.3. Ensaio no Ponto Ótimo

Com os valores da variável  $pH$  (9,3) e  $R_{H2O2}$  (110%) do ponto crítico (ponto ótimo) obtido através da função deseabilidade foi realizado ensaios em triplicata para determinação da mineralização da hidroquinona. Os valores alcançados para a conversão do carbono orgânico total –  $CCOT$  após 180 min de processo são mostrados na Tabela 30.

**Tabela 30** - Reações de Oxidação da hidroquinona acompanhada pela  $CCOT$  (valores médios) operadas com  $R_{H2O2} = 110\%$  e  $pH = 9,3$ .

Tempo (min)	COT (ppm)	$CCOT$ (%)
0	323,12	0,0
20	307,76	4,8
40	236,92	26,7
60	185,88	42,5
80	143,16	55,8
100	98,16	69,7
120	89,38	72,3
140	77,36	76,2
160	67,92	79,1
180	64,52	80,1

Parâmetro operacionais:  $pH = 9,3$ ;  $T = 90^\circ\text{C}$ ;  $Q_{AR} = 50 \text{ Lh}^{-1}$ ;  $R_{H2O2} = 110\%$ .

Os resultados experimentais obtidos para a variável dependente *CCOT* (80,1 %) ao final do processo, confirmam a previsão feita pela função desejabilidade (desirability) a qual previu uma mineralização de aproximadamente 81% para a *CCOT* (Figura 33) ao término do tempo de 180 min de reação de oxidação da hidroquinona utilizando os valores dos fatores (*pH* e  $R_{H2O2}$ ) no ponto ótimo.

#### 4.8.4. Cinética da Mineralização da Hidroquinona

Com os resultados experimentais obtidos para a Conversão do Carbono Orgânico Total - *CCOT* (Tabela 30) no ponto ótimo utilizou-se uma abordagem dos modelos cinéticos acoplados para encontrar os parâmetros cinéticos que regem a reação de mineralização da hidroquinona. O modelo LKM (Lumped Kinetic Model) proposto por Li *et al.* (1991), foi assim empregado para determinar as velocidades específicas ( $k_i$ ) nas condições experimentais de operação para a reação de oxidação da hidroquinona (*pH* = 9,3,  $T$  = 90°C,  $R$  = 110%,  $Q_{AR}$  = 50 L/h).

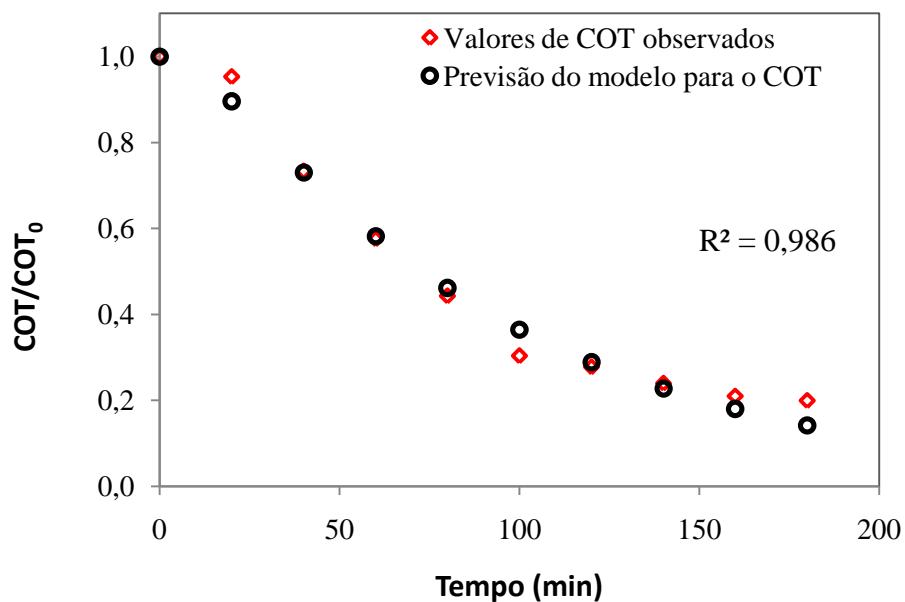
Foram realizadas regressões não lineares com os dados da Tabela 30 a partir da Equação 23 (apresentado no item 3.7.1.1), utilizando o solver do software Excel. Os resultados das constantes de velocidade (velocidade específica) são mostradas na Tabela 31.

**Tabela 31** - Valores das constantes cinéticas da reação da hidroquinona em reações conduzidas com  $R$  = 110 % e  $pH$  = 9,3.

Parâmetros Cinéticos	Constante de Velocidade (min <sup>-1</sup> )
$k_1$	0,076
$k_2$	0,012
$k_3$	0,000

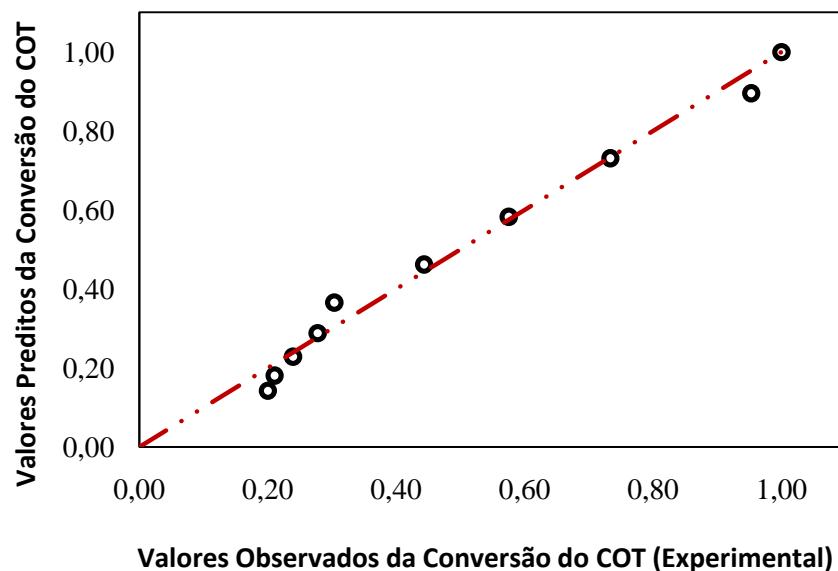
Pode-se observar na Tabela 31 que o valor da constante de velocidade,  $k_3$ , foi zero. Diante deste resultado é possível inferir que a mineralização direta da hidroquinona não ocorre para a faixa de trabalho utilizada neste trabalho, ou seja, toda hidroquinona é convertida em intermediários orgânicos, sendo estes posteriormente convertidos em  $CO_2$  e água.

O resultado experimental do COT foi plotado junto com os dados do COT obtidos pelo modelo (Figura 34). Nesta Figura é possível perceber que houve um bom ajuste dos dados do modelo com os dados experimentais, obtendo-se um coeficiente de determinação de 0,986.



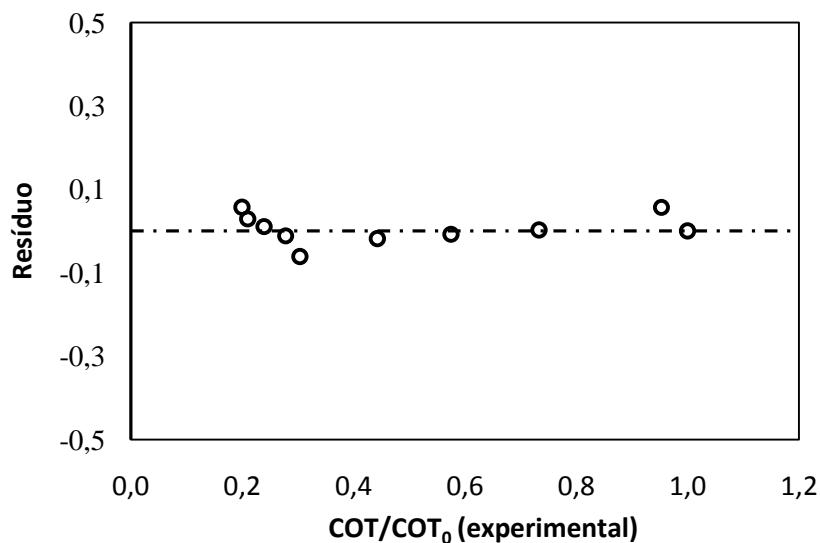
**Figura 34** - Ajuste dos dados experimentais com o modelo

Na Figura 35, observa-se os valores preditos obtidos pelo modelo versus os valores observados (experimentais) no ponto ótimo para a variação do Carbono Orgânico Total (COT). Novamente constata-se o bom ajuste entre os dados experimentais e os dados do modelo proposto.



**Figura 35** - Valores observados experimentalmente (abscissa) versus preditos.

O bom ajuste entre os dados do modelo e os dados experimentais também pode ser comprovado através do gráfico dos resíduos (Figura 36).



**Figura 36** - Gráfico dos resíduos da conversão do COT de acordo com o modelo.

A variação em torno da média, apresentada na Figura 36, esboça uma adequação do modelo matemático aos resultados experimentais para a variação do COT, ou seja, o modelo cinético ajustou-se aos dados experimentais, com coeficiente de determinação do modelo (% de variação explicada) de 0,986 para o processo reacional.

#### 4.9. Ensaio no Ponto Ótimo para o Catecol

Os valores dos fatores no ponto ótimo, encontrados na mineralização da hidroquinona foram utilizados para o segundo orgânico tóxico estudado neste trabalho de pesquisa, o catecol, e os resultados obtidos após ensaios em triplicata ao final de 180 min. de processo são mostrados na Tabela 32, abaixo.

**Tabela 32** - Reações de Oxidação da catecol acompanhada por CCOT operadas com R = 110% e pH = 9,3

Tempo (min)	COT (ppm)	CCOT (%)
0	306,56	0,0
20	270,80	11,66
40	188,24	38,60
60	161,88	47,19
80	125,24	59,15
100	104,28	65,98
120	97,92	68,06
140	77,44	74,74
160	67,04	78,13
180	32,19	89,50

Parâmetro operacionais: pH = 9,3; T = 90°C; Q<sub>AR</sub> = 50 L/h; R<sub>H2O2</sub> = 110%.

#### 4.9.1. Cinética da Mineralização do Catecol

Com os resultados experimentais obtidos para a conversão do carbono orgânico total - *CCOT* (Tabela 32) no ponto ótimo utilizou-se uma abordagem dos modelos cinéticos acoplados para encontrar os parâmetros cinéticos que regem a reação de mineralização do catecol. O modelo LKM (Lumped Kinetic Model) proposto por Li *et al.* (1991), foi assim empregado para determinar as velocidades específicas ( $k_i$ ) nas condições experimentais de operação para a reação de oxidação do catecol ( $pH = 9,3$ ;  $T = 90^\circ\text{C}$ ;  $R_{H2O2} = 110\%$ ;  $Q_{AR} = 50 \text{ L/h}$ ).

Foram realizadas regressões não lineares com os dados da Tabela 32 a partir da Equação 23 (apresentado no item 3.7.1.1), utilizando o solver do software Excel. Os resultados das constantes de velocidade (velocidade específica) são mostradas na Tabela 33.

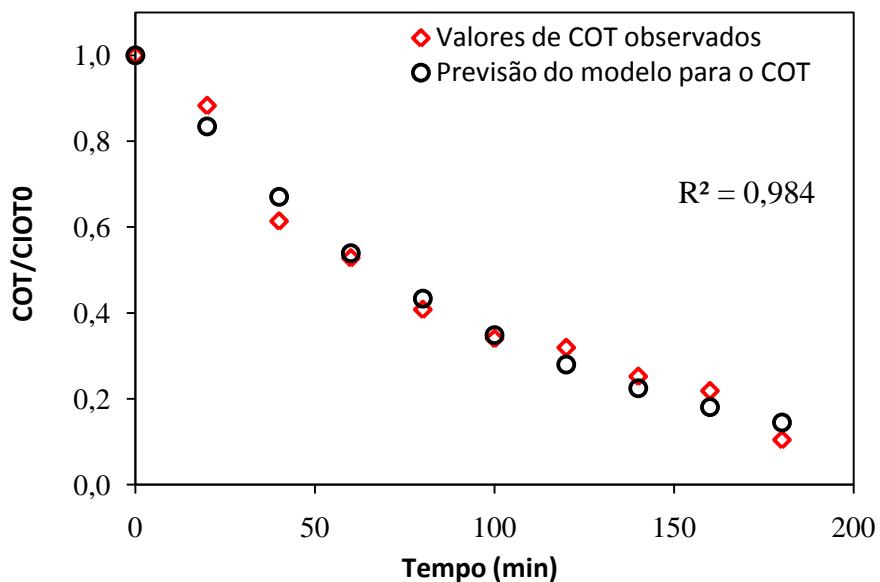
**Tabela 33** - Valores das constantes cinéticas da reação da hidroquinona em reações conduzidas com  $R = 110\%$  e  $pH = 9,3$

Parâmetros Cinéticos ( $\text{min}^{-1}$ )	Constante de Velocidade ( $\text{min}^{-1}$ )
$k_1$	0,294
$k_2$	0,011
$k_3$	0,000

A constante de velocidade  $k_1 = 0,294 \text{ min}^{-1}$  encontrada para a reação do catecol é maior que aquela encontrada para a hidroquinona cuja constante de velocidade  $k_1$  foi de  $0,076 \text{ min}^{-1}$ . Istó explica a maior mineralização do catecol (aproximadamente, 89%) em relação a hidroquinona (80%, aproximadamente), sendo a velocidade específica  $k_2$  para os dois orgânicos praticamente iguais ( $0,011 \text{ min}^{-1}$  e  $0,012 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente).

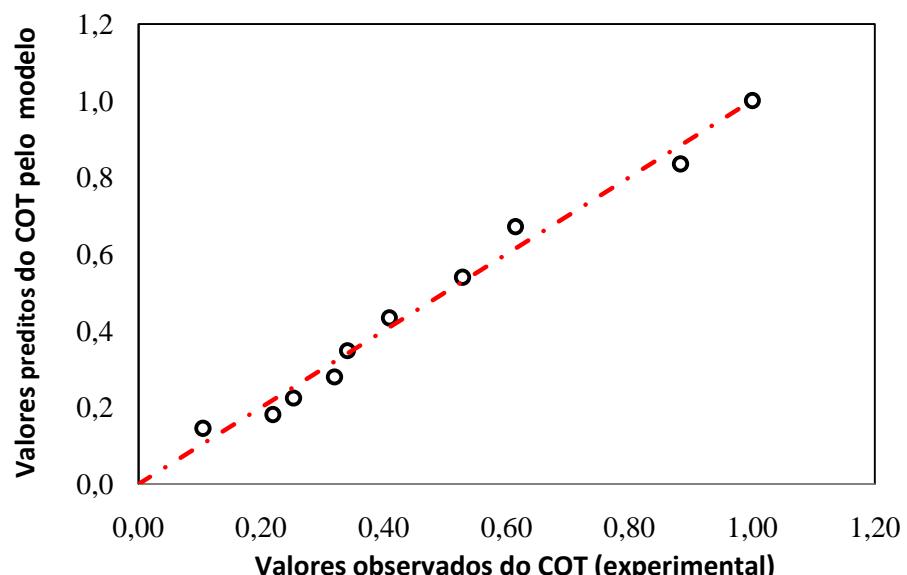
Pode-se observar na Tabela 33 que o valor da constante de velocidade,  $k_3$ , foi zero. Do mesmo modo como foi feito para a análise dos dados da hidroquinona é possível inferir que a mineralização direta do catecol não ocorre para a faixa de trabalho utilizada, ou seja, todo catecol é convertido em intermediários orgânicos, sendo estes posteriormente convertidos em  $\text{CO}_2$  e água.

O resultado experimental do COT normalizado foi plotado junto com os dados do COT obtidos pelo modelo (Figura 37). Nesta Figura é possível perceber que houve um bom ajuste dos dados do modelo com os dados experimentais com um coeficiente de determinação de 0,984.



**Figura 37** - Ajuste dos dados experimentais com o modelo para hidroquinona.

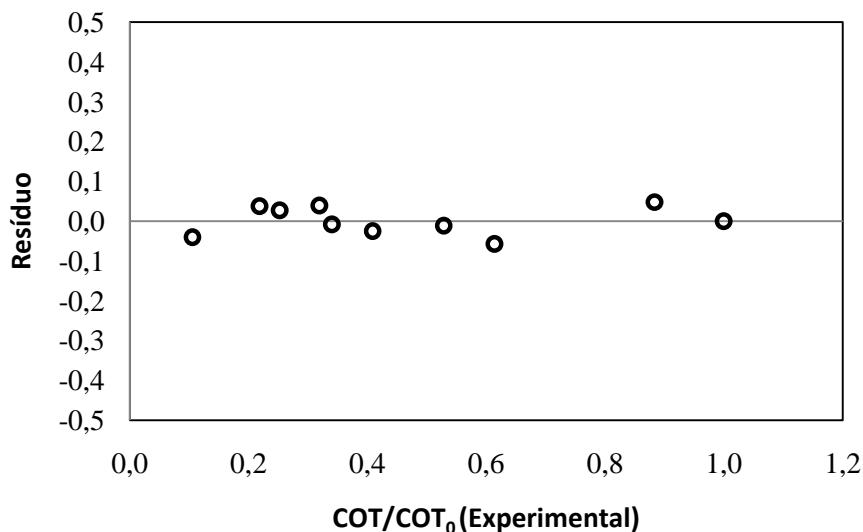
Na Figura 38, observa-se os valores preditos obtidos pelo modelo versus os valores observados (experimentais) no ponto ótimo para a variação do Carbono Orgânico Total (COT). Novamente constata-se o bom ajuste entre os dados experimentais e os dados do modelo proposto.



**Figura 38** - Valores observados experimentalmente (abscissa) versus valores preditos pelo modelo.

O bom ajuste entre os dados do modelo e os dados experimentais também pode ser comprovado através do gráfico dos resíduos (Figura 39). A variação em torno da média, apresentada na Figura 39, esboça uma adequação do modelo matemático aos resultados experimentais para a variação do COT, ou seja, o modelo cinético ajustou-se aos dados

experimentais, com coeficiente de determinação do modelo (% de variação explicada) 0,984 para a reação.



**Figura 39** - Gráfico dos resíduos da conversão do COT de acordo com o modelo

#### 4.10. Modelagem do Processo via Redes Neurais Artificiais

Para a modelagem do processo de mineralização da hidroquinona por redes neurais artificiais utilizou-se um banco de dados obtidos pela aplicação do DOE às etapas precedentes. Foram testadas 50.000 Redes Neurais Artificiais (RNAs) do tipo Multi Layer Perceptron (MLP) com o uso do software STATISTICA versão 8.0 a fim de se obter as condições cinéticas otimizadas para o processo de mineralização da hidroquinona. As funções de ativação utilizadas nas camadas de entrada (variáveis independentes) e de saída (variáveis dependentes) da RNA foram do tipo identidade, exponencial, tangencial e logística. Neste trabalho, os resultados da RNA foram gerados a partir de dados fornecidos na entrada da rede, que consiste em um banco de dados obtidos a partir de 157 experimentos (157 dados), sendo 147 destes utilizados para o treinamento, teste e validação da rede neural e os outros dez utilizados para predição dos valores da conversão do carbono orgânico total no ponto ótimo.

As variáveis de entrada, ou variáveis independentes, para a RNA foram o tempo de reação (t), o *pH* inicial do meio reacional (*pH*), a temperatura (T), a vazão de Ar (*Q<sub>AR</sub>*) e a Razão estequiométrica molar hidroquinona/peróxido de hidrogênio (*R<sub>H2O2</sub>*). Como variável de resposta ou variável dependente, foi utilizada a conversão do carbono orgânico total (*CCOT*).

No treino da RNA, o número de neurônios na camada oculta variou entre 3 e 10. Foi fixado o ciclo máximo de 1000 repetições em cada camada. Para o treino, teste e validação da RNA, foram utilizados, respectivamente, 70%, 20% e 10% dos dados. Das 50.000 RNAs testadas, foram selecionadas as 10 melhores para avaliação.

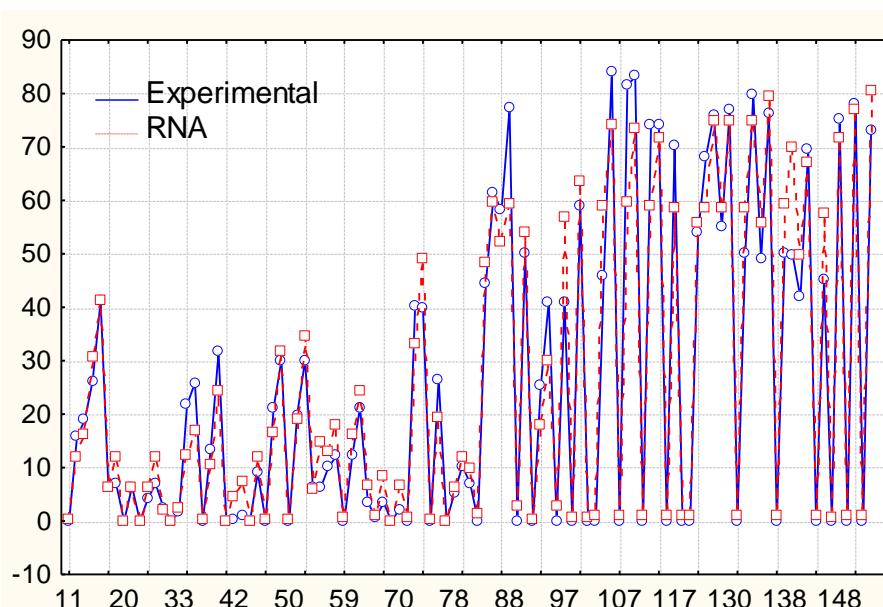
As RNAs foram avaliadas pela soma dos erros e pela média da performance. Os parâmetros da RNA que apresentou a característica ideal (menor erro e maior performance) é apresentada na Tabela 34 (MLP 5-3-1). Esta, por sua vez, possui a função de ativação para camada escondida do tipo tangencial e para a camada de saída do tipo logística.

**Tabela 34** – Dados da rede Neural Artificial utilizada para modelagem do *CCOT* (%).

Rede	$R^2$ Treinamento	$R^2$ Teste	$R^2$ Validação	Função de ativação da camada oculta	Função de ativação da camada de saída
MLP 5-3-1	0,9758	0,9593	0,9865	Tanh	Exponencial

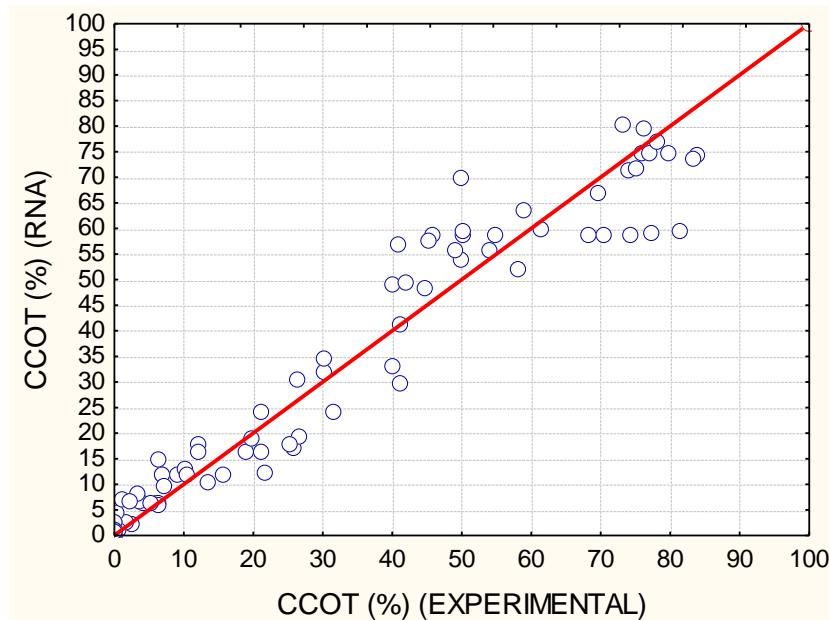
A fim de observar a consistência dos resultados obtidos (variável de saída) pela RNA, foram gerados os gráficos a partir dos dados modelados pela rede neural e apresentados em função dos resultados experimentais, para o conjunto de dados do treinamento, teste e validação. O treinamento da rede neural foi utilizado para ajustar os pesos da RNA e o teste para avaliar a configuração da mesma.

Nas Figuras 40 e 41, tem-se os dados gerados pela modelagem em rede neural para o conjunto de dados do treinamento em comparação aos resultados experimentais, referentes à Conversão do Carbono Orgânico Total – *CCOT* (%), gerados pelo DOE.



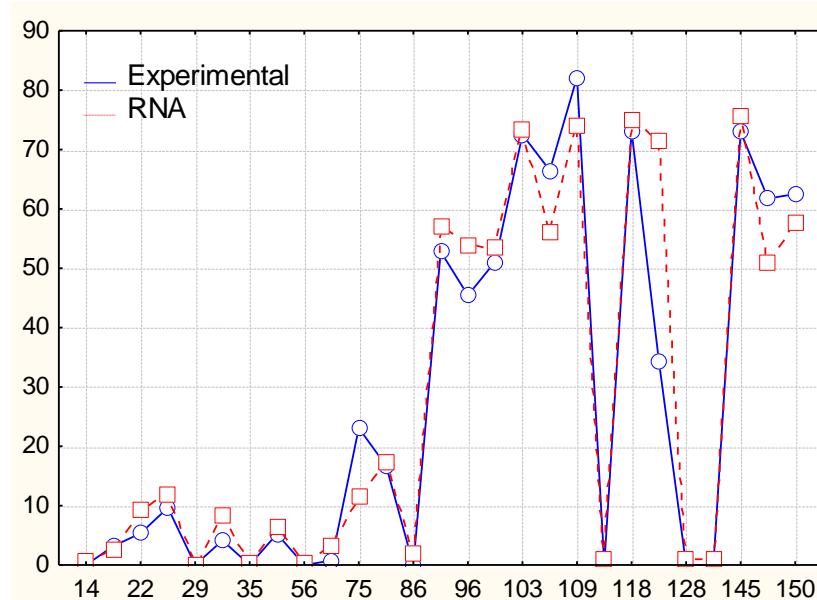
**Figura 40** - Valores experimentais e o previsto pela rede neural para a variável de resposta *CCOT* (Treinamento)

É possível, constatar na Figura 41 a boa concordância dos dados simulados pela rede com os dados experimentais, o que representa bem o comportamento do sistema.

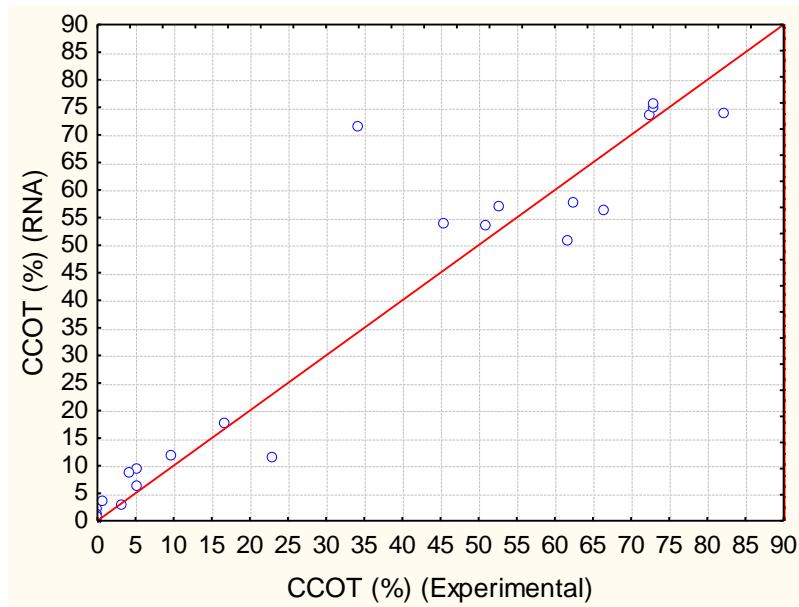


**Figura 41** - Ajuste entre os valores calculados e experimentais da variável de saída. (conversão do COT) para o treino da RNA MLP 5-3-1.

Nas Figuras 42 e 43, tem-se os dados gerados pela modelagem em rede neural para o conjunto de dados de Teste em comparação aos resultados experimentais, referentes à conversão do carbono orgânico total – CCOT (%), gerados pelo DOE.



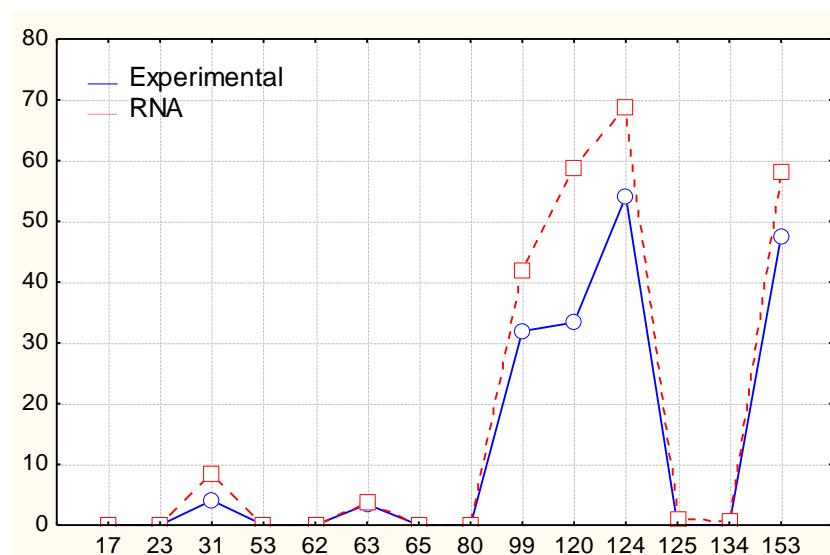
**Figura 42** - Valores experimentais e o previsto pela rede neural para a variável de resposta CCOT (Teste).



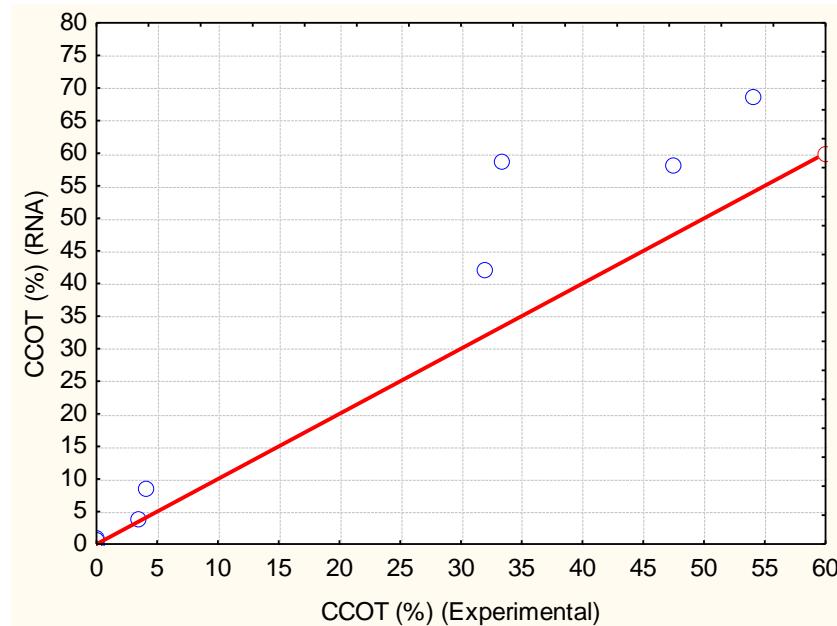
**Figura 43** – Ajuste entre os valores calculados e experimentais da variável de saída (conversão do COT) para o teste da RNA MLP 5-3-1.

Nas Figuras 44 e 45, tem-se os dados gerados pelo modelo em rede neural para o conjunto de dados da validação em comparação aos resultados experimentais, referentes à conversão do carbono orgânico total –  $CCOT(\%)$ , gerados pelo DOE.

O teste apresenta um índice de correlação linear um pouco menor quando comparado com o treinamento e a validação da rede, mesmo assim o modelo apresenta um bom ajuste dos dados calculados, sendo estas as correlações lineares (Tabela 34): treinamento ( $R^2 = 97,58\%$ ), teste ( $R^2 = 95,93\%$ ) e validação ( $R^2 = 98,65\%$ ).



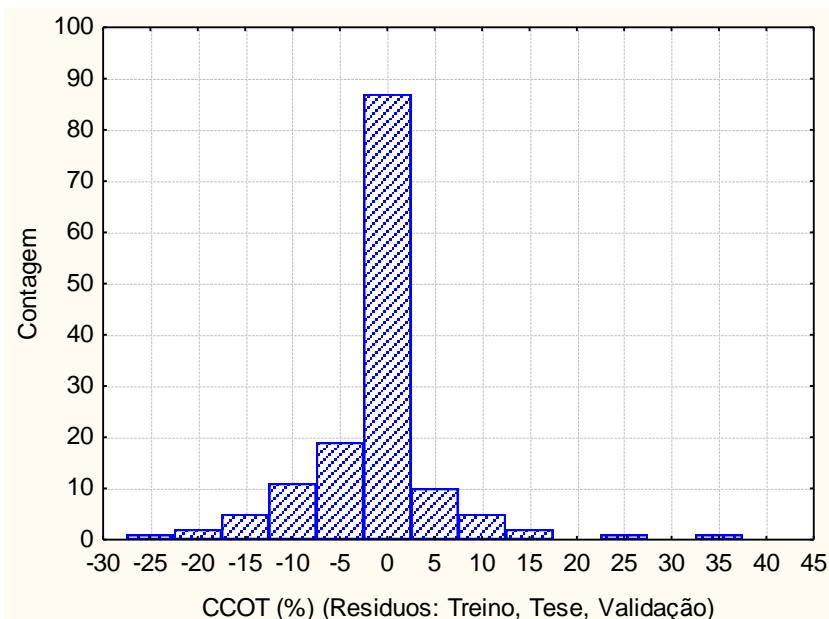
**Figura 44** – Valores da  $CCOT(\%)$  Experimental x  $CCOT(\%)$  RNA para validação.



**Figura 45** - Ajuste entre os valores calculados e experimentais da variável de saída (conversão do COT) para a validação da RNA MLP 5-3-1.

A precisão da rede pode ser avaliada através da análise estatística dos resíduos. Quanto mais próxima dos dados experimentais está os dados obtidos por simulação pela RNA, mais próximos de zero estarão os resíduos.

Na Figura 46 podemos comprovar a boa performance da rede neural através do gráfico dos resíduos gerados pela rede neural para os dados de treinamento, teste e validação. Nesta Figura é possível constatar a boa modelagem gerada por esta rede já que o gráfico dos resíduos tem uma forma aproximada de uma distribuição de probabilidade normal estando a maior parte dos resíduos nas proximidades do zero.



**Figura 46** – Histograma dos resíduos para o conjunto dos dados (treinamento, teste e validação) para a CCOT para a RNA.

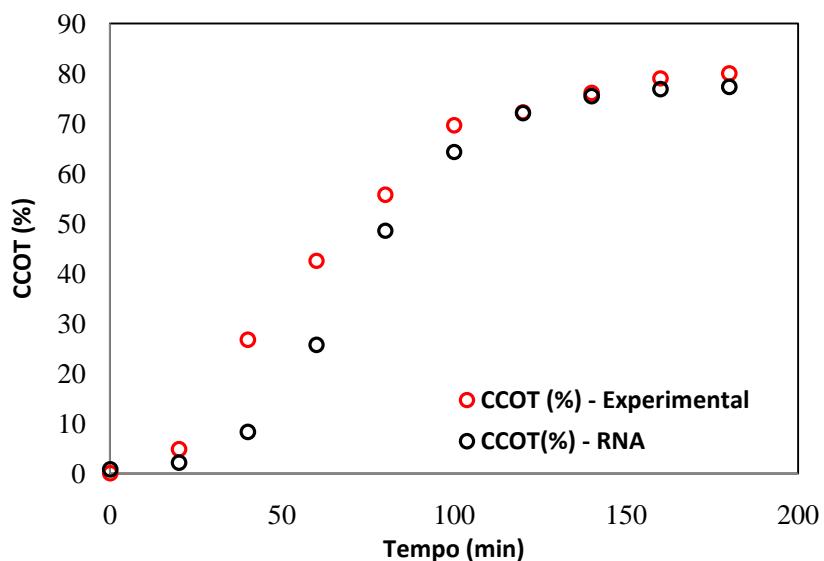
Os resultados obtidos para predição do valores da *CCOT* são mostrados na Tabela 35 (abaixo) junto com os resultados experimentais (média da triplicata dos valores dos resultados dos ensaios no ponto ótimo para a oxidação da hidroquinona).

**Tabela 35 – Comparação entre os resultados obtidos para a CCOT por RNA e os resultados experimentais da CCOT da hidroquinona no ponto ótimo.**

Tempo (min)	CCOT (%) RNA	CCOT (%) Experimental
0	0,81	0,0
20	2,18	4,8
40	8,31	26,7
60	25,73	42,5
80	48,52	55,7
100	64,26	69,6
120	72,04	72,2
140	75,43	76,1
160	76,83	79,0
180	77,30	80,0

Parâmetros operacionais:  $pH = 9,3$ ;  $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $Q_{AR} = 50\text{ Lh}^{-1}$ ;  $R_{H_2O_2} = 110\%$ .

Nota-se na Figura 47 que a rede neural conseguiu predizer com boa aproximação os resultados experimentais da *CCOT* no ponto ótimo.



**Figura 47 - Comparação entre resultados experimentais e predição da RNA para a modelagem da CCOT no ponto ótimo.**

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 5.1. Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho de pesquisa é possível concluir que:

#### 5.1.1. Estudos e modelagem do Processo de Oxidação Avançada em reator batelada:

- A primeira etapa da pesquisa mostrou que os fatores mais importantes para a degradação da hidroquinona como para a mineralização foram a temperatura (T) do meio reacional, o *pH* inicial do meio reacional e a razão estequimétrica molar hidroquinona/peróxido de hidrogênio ( $R_{H2O2}$ ). A vazão de Ar ( $Q_{AR}$ ) não se mostrou importante para nenhuma das duas variáveis respostas estudadas na faixa de valores dos fatores independentes utilizados. Nesta etapa a degradação da hidroquinona ficou próxima dos 100%, já a mineralização não passou de 42%;
- Na segunda etapa da pesquisa houve um grande aumento da mineralização, ficando esta em torno de 1,7 vezes maior que a da etapa anterior;
- Com os ensaios realizados no ponto ótimo ( $pH = 9,3$ ,  $R_{H2O2} = 110\%$ ) validou-se a previsão feita pela aplicação da função desejabilidade (desirability), obtendo-se uma mineralização de 80,10 % frente a predição do valor da *CCOT* de 80,76%;
- O valor predito pelo modelo obtido por Redes Neurais Artificiais para o *CCOT* após 180 min de processo, 77,30 % proporcionou um erro relativo de aproximadamente 3,5 % em relação ao valor obtido experimentalmente ( $C_{COT}$  experimental = 80,10 %);
- O modelo cinético agrupado LKM (Lumped Kinetic Model), quando aplicado aos dados experimentais obtidos no ponto ótimo, mostrou que a mineralização direta da hidroquinona não ocorre ( $k_3 = 0$ ), ou seja, a formação de  $CO_2$  e  $H_2O$  passa antes pela produção de intermediários;

### 5.2. Sugestões para trabalhos futuros:

Visando aumentar a mineralização do composto tóxico no tratamento dos efluentes líquidos orgânicos operando em condições ótimas identificadas neste trabalho de pesquisa, propõe-se para futuros trabalhos:

- Aplicar as condições ótimas para a degradação e mineralização da hidroquinona e do catecol encontradas neste trabalho de pesquisa para ao tratamento da hidroquinona e do catecol na planta semi-industrial DiCTT – Direct .
- Realizar testes no tratamento de efluentes sintéticos com catalisadores heterogêneos, e/ou com catalisadores homogêneos adicionados nos efluentes líquidos, com o emprego de sais de Fe, Cu, Ag e Co, a fim de melhorar as taxas de degradação dos compostos orgânicos e da conversão do carbono orgânico total;
- Analisar o efeito sinergético na presença de outros compostos orgânicos (o-cresol, iso-propanol e fenol por exemplo) sobre a degradação da hidroquinona e do catecol e a redução do teor de carbono orgânico Total no efluente líquido;
- Identificar os intermediários refratários (ácidos e aromáticos) com uso da Cromatografia em fase Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e da Cromatografia em fase Gasosa (CG);
- Tratar de efluentes líquidos reais de refinarias de petróleo e de plantas de processos químicos e petroquímicos;
- Aplicar a Fluído Dinâmica Computacional (CFD) para modelagem numérica da transferência de massa e calor entre a fase gasosa e o efluente líquido.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHAMAMADA, A. J., RAHMAN, M. M., XU, G., KIM, S., & LEE, J.. Higly sensitive and simultaneous determination of hydroquinone and catechol at poly(thionine) modified glassy carbon electrode; *Electrochimica Acta*, 56, pp. 5266- 5271, 2011.
- AHUMADA, E.; LIZAMA, H.; ORELLANA, F.; SUÁREZ, C.; HUIDOBRO, A; SEPÚLVEDA\_ESCRIBANO, A; RODRIGUEZ-REINOSO, F.: *Carbon*, 40, 2827, 2002.
- ALEMAGI, D. - The oil industry along the Atlantic coast of Cameroon: Assessing impacts and possible solutions.” *Resources Policy* 32; p. 135-145, 2007.
- ALMEIDA NETO, A. F., SILVA, A. A., VALENZUELA-DÍAZ, F. R. RODRIGUES, M. G. F., - Estudo de argilas organofílicas na adsorção de xileno e tolueno, VI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba, 2006.
- AL-MONANI, F. – Combination of *p*Hoto-oxidation processes with biological treatment. Tesis (Doctorado) – Universitat de Barcelona. Facultat de Química, Department d’enginyeria química/Metal-Lúrgia, Barcelona, 2003.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. – Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51-59, 1999.
- ANDRADE, J. A. - Otimização da reação de Fenton visando aplicações na remediação in-situ e ex-situ de águas subterrâneas. 232 f. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Química Analítica, UNICAMP, Campinas, 2005.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário Estatístico 2012. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=62463>>. Acesso em: 28 jul. 2014.
- ARJUNAN, B., KARUPPAN, M.: A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V. 2, p. 557-572, 2014.
- AVANZI, I. R., GRACIOSO, L. H., PERPETUO, E. A., Isolamento e identificação de bactéria degradadora de fenol da zona industrial de Cubatão-sp, através da técnica de amplificação do 16S. *Revista Ceciliiana*, 1(2): 66-70, 2009.
- BAIRD, C. Química Ambiental. RECIO, M.A.L.; e CARRERA, L.C.M. (Trad.). Porto Alegre: Bookman, 622 p., 2002.
- BALI, U. – Application of Box-Wilson experimental design method for the *p*Hotodegradation of textile dyestuff with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process. *Dyes and Pigments*, 60, 187-195, 2004.
- BARBETA, PEDRO A.; REIS, MARCELO M.; BORNIA, ANTÔNIO C. Estatística para cursos de engenharia e informática. 3 ed. São Paulo: Editora Atlas, p. 410, 2010.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R.E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2 ed. Campinas: Editora da UNICAMP, p. 201-296, 2002.

BARROS NETO, BENÍCIO; SCARMINIO, IEDA S.; BRUNS, ROY E. Como fazer experimentos. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, p. 414, 2010.

BENALI, M., C. Guy. "Thermochemical oxidation of *p*Henolic-laden liquid effluent models." Journal of Environmental Engineering Science 6. 543-552. 2007.

BHARGAVA, K.S., TARDIO,J., PRASAD, J.,FOGER, K., AKOLEKAR, B.D., GROCOTT,C.S. Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 1221-1258, 2006.

BIGDA, R.J. – Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. Chem. Eng. Progr, 12, 62–66, 1995.

BOX, E. P.; HUNTER, G.; STUART, J.; HUNTER, G. W., Statistics for Experiments. New Jersey: John Willey and Sons, Inc. 2005.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building. New York: Wiley, p. 357, 1978.

BRAGA, A. P.; LUDERMIR T. B.; CARVALHO, A. C. L. F.; Redes Neurais Artificiais: Teoria e Aplicações. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2000.

BRANDÃO, Y.; TEODOSIO, J.; BENACHOUR, M.; VASCONCELOS, W. E.; DIAS, F.; Treatment of *p*Henolic effluents by a thermochemical oxidation process (DiCTT) and modelling by artificial neural networks, Fuel 110,185–195, 2013.

BRAUN, A.M. – The Importance Processes to Control the Quality o four Environment, V EPOA Encontro Nacional sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados , São Paulo, p. 18-19; 2009.

BRITO, J.M. ; RANGEL, M. C. – Processos Avançados de Oxidação de Compostos Fenólicos Industriais - Quim. Nova, Vol. 31, No. 1, 114-122, 2008.

BRITO, N. N. De.; SILVA, V. B. M. Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental. Revista Eletrônica de Engenharia Civil, n.3, v.1, p.36-47, 2012.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C., Planejamento experimental usando o Statistica. 1. Ed. Rio de Janeiro: E-Papers, 260p. 2003.

CANADÁ. Risk Management Scope for 1,4 Benzenediol (hydroquinone). Chemical Abstract Service (CAS) nº 123-31-9. Environment Canada. Health Canada. 7.p, 2008.

CATORCENO, L. L. C.; TEIXEIRA, A. C. S. C. – Estudo da degradação de fenol em solução aquosa por meio dos processos de oxidação avançada por O<sub>3</sub>/UV e O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; V EPOA Encontro Nacional sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados , São Paulo, p. 88-89; 2009.

CENTRO DE CAPACITAÇÃO E PESQUISA EM MEIO AMBIENTE (CEPEMA). Relatório anual do CEPEMA de 2008. Disponível em: . Acesso em: 11 julho 2010.

CHAUZY, J.; MARTIN, J. C.; CRETENOT, D.; ROSIERE, J. P. Wet air oxidation of municipal sludge: Return Experience of the North Brussels Waste Water Treatment Plant. *Water Practice & Technology*. v. 5, n 1, doi: 10.2166/WPT.2010.003, 2010.

CHAVES, ANÍGER T. C. A. Otimização do processo de biodiesel etílico do óleo de girassol (*Helianthus annus*) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR). Dissertação de Mestrado. João Pessoa, PB: UFPB, 2008.

CHEN, Q. M.; YANG, C.; GOH, N. K.; TEO, K. C.; CHEN, B. *PHotochemical degradation of 1,3-dinitrobenzene in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide*. *ChemospHere*, v. 55, p. 339-344, 2003.

CHEN, I. P.; LIN, S. S.; WANG, C. H.; CHANG, J. S., CHANG, L. - Preparing and characterizing an optimal supported ceria catalyst for the catalytic wet air oxidation of *p*Henol, *Applied Catalysis B: Environmental*, n. 50, 49-58, 2004.

CHUN, H.; YIZHONG, W.; HON-GXIAO, T. Destruction of *p*Henol aqueous solution by *p*Hotocatalysis or direct *p*Hotolysis. *ChemospHere*, v.41, p. 1205-1209, 2000.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Valores Orientados para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, 2005a. <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=CATE COL&cod](http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=CATE COL&cod)>. Acessado em junho de 2010.

CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. “Resolução N° 357.”17 de 03 de 2005.

CONNORS, K.A.; AMIDON, G.L.; STELLA, V.J. Chemical stability of *p*Harmaceuticals: a handbook for *p*Harmacists. 2.ed. New York: John Wiley, p.92-93, 1986.

DEVILLERS, J.; Boule, P.; VASSEUR, P.; PREVOT, P; STEIMAN, R.; SEIGLE-MURANDI, F.; BENOIT-GUYOD, J. L.; NEDZA, M.; GRIONI.; DIVE, D.; CHAMBON, P.: Environmental and health risks of hydroquinone. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, Maryland Heights, v. 19, n. 3, p. 327-354, 1990.

DEVLIN, H.R., HARRIS, I.J. – Mechanism of the oxidation of aqueous *p*Henol withdissolved oxygen. *Ind. Eng. Chem. Res.* 23: 387-392, 1984.

DOUGLAS, M. Hydroquinone: an evaluation of the human risks from its carcinogenic and 96 mutagenic properties. *Critical Reviews in Toxicology*, v. 37, p. 887-914, 2007.

DURÁN, N.; ESPÓSITO, E.; Química e Indústria, pp.17, 1993

EHC – ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA. Hydroquinone. 1994. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc.157.htm>. Acesso em junho. 2011.

ENGASSER, P,G.; MAIBACH, H.I. Cosmetics and dermatology: Bleaching creams. *J. Am. Acad. Dermatol.*, v.5, p, 143-147, 1981.

FARAH, M. A. O petróleo. In: BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. (ORG.). *Processamento de Petróleo e Gás: Petróleo e seus Derivados, Processamento*

Primário, Processos de Refino, Petroquímica. Meio Ambiente. Rio de Janeiro: LTC, p. 6 - 47, 2012.

FARES, A. M. Combination of *p*Hoto-oxidation processes with biological treatment. Tese de Doutorado. Barcelona, Catalunha: Universitat de Barcelona, 2003.

FERNANDO F. SODRÉ, MARCO ANTONIO F. LOCATELLI E WILSON F. JARDIM – Sistema Limpo em Linha para Extração em Fase Sólida de Contaminantes emergentes em Águas Naturais, Quim. Nova, Vol. 33, No. 1, 216-219, 2010.

FERREIRA, A. Exposição à hidroquinona e ao fenol sobre a resposta inflamatória pulmonar induzida por bactéria. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, v. 43, n. 3, Jul./Set., 2007.

FESSENDEN, R.J.; FESSENDEN, J.S. Organic Chemistry, 6.ed, Pacific Groove: Brooks/Cole, 1998.

FREIRE, S.R.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. Química Nova. V.23, p. 504-511, 2000.

FU, D. CHEN, J.; LIANG, X. – Wet air oxidation of nitrobenzene enhanced by *p*Henol. ChemospHere, n° 59, 905-908, 2005.

GALDÁMEZ, E. V. C.; CARPINETTI, L. C. R. Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos no processo de fabricação de produtos plásticos. Gestão e Produção, São Carlos-SP, v. 11, n. 01, p. 121-134, 2004.

GÁLVEZ, J.B; RODRÍGUEZ, S.M., GASCA, C.A.E.; BANDALA, E.R.; GELOVER, S.; LEAL,T. – Purificación de águas por fotocatálisis heterogênea: estado del arte. In: CYTED. Eliminación de Contaminates por Fotocatálisis Heterogênea, 2001.

GIMENO, O., CARBAJO,M., BELTRAN,F.J., RIVAS,F.J., *p*Henol and *p*Henol substituted *p*Henols AOPs remediation, J. Hazardous Mater.B, 119, 99-108, 2005.

GIROTO, J. A., Estudo do Processo de Degradação Fotoquímica de Soluções Aquosas de Álcool Polivinílico; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, São Paulo. 2002.

GÖB, S.; OLIVEROS, E.; BOSSMANN, S.H.; STRAUB, M.; BRAUN, A.M.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C.A.O. Modeling the kinetics of a *p*Hotochemical water treatment process by means of artificial neural networks. Chem. Eng. Proc., v.38, p.373-382, 1999.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I. Oxidation technologies at amb conditions. Advanced Environmental Research. V.8, (3-4), p. 501-551, 2004.

GOZZO, F. – Radical and non-radical chemistry of Fenton like systems in presence of organic substances. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. V. 171, p. 1-22, 2001.

GOWER, STEPHANIE, JOHN HICKS, JOHN SHORTREED, LORRAINE CRAIG, E STEPHEN MCCOLL. "Development of a health effects-based priority ranking system for air emissions reductions from oil refineries in Canada." *Journal of Toxicology and Environmental Health-Part A-Current Issues* 71, 81-85. 2008.

GRACIOSO, L. H. Análise das proteínas expressas em resposta ao fenol em bactérias isoladas da zona industrial de Cubatão-SP. Interunidades em Biotecnologia USP/ Instituto Butantan/ IPT, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

GRIGOLETTO, J. C. - A realidade do gerenciamento de efluentes gerados em serviços de diagnóstico por imagem: em busca de uma gestão integrada e sustentável de resíduos.- Tese de Doutorado, Ribeirão Preto/USP, 2010.

GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C.A.O.; GUARDANI, M.L.G.; MARTINA, M.H.R.B.; ROMANO, J. Study of AtmospHeric Ozone Formation by Means of a neural Network-Based Model, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, v.49, p.316-323, 1999.

HAYKIN, S. *Neural networks: a comprehensive foundation*. New York: Macmillan, 1994.

HIGARASHI, M. M; MOREIRA, J. C; OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, L. F. V. – A utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente. *Química Nova* 79 (16), 2000.

HOSKINS, J. C.; HIMMELBLAU, D. M., Fault detection and diagnosis using artificial neural networks, In *Artificial Intelligence in Process Engineering*, New York: Academic Press, p.123-160. 1990.

JURETIC D., KUSIC H., DIONYSIOS D. D., BOZIC, A. L.. Environmental aspects of *p*Hotooxidative treatment of *p*Henolic compounds. *Journal of Hazardous Materials*, v. 262, p. 377-386, 2013.

KARCI, A.; ARSLAN-ALATON, I.; OLMEZ-HANCI, T.; BEKBÖLET, M. Transformation of 2,4-dichloropHenol by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C, Fenton and *p*Hoto-Fenton. *Journal of PHotochemistry and PHotobiology A:Chemistry*, v. 230, p. 65-73, 2012.

KIM, S.M.; VOGELPOHI, A. Degradation of Organic Pollutants by the *PHoto*-Fenton-Process. *Chemical Engineering Technology*. Hoboken. NJ. EUA. V. 21.p. 187-191, 1998.

KHATAEE, A.R., FATHINIA M., ZAREI M., IZADKHAH B., JOO S.W., Modeling and optimization of *p*Hotocatalytic/*p*Hotassisted-electro-Fenton like degradation of *p*Henol using a neural network coupled with genetic algorithm. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, p. 1852-1860. 2014.

KONG, S. H., WATTS, J. R., CHOI, J. H. – Treatment of Petroleum Contaminated Soils using iron mineral Catalysed Hydrogen Peroxide. *ChemospHere*, 37(8), 1473-1482, 1998.

KOYERS, T. J.; WESTERHOF, W. toxicology and health risks of hidroquinone in skin lightening formulations. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*, v. 20, p. 777-780, 2005.

KOVACS, Z.L. *Redes neurais artificiais. Fundamentos e aplicações*. São Paulo: Edição Acadêmica, 1996.

KUMARAN, P; PARUCHURI, Y, L.; Kinetics of *p*Henol Biotransformation; Wat. Res. Vol. 31, No. 1, pp. 11-22, 1997.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. – Novas tendências para o tratamento de Efluentes têxteis. Química Nova. v. 25, nº 1, 78-82, 2002.

LAMSAL, R.; WALSH, M. E.; GAGNON, G. A. Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter. Water Research, v.45, p.3263-3269, 2011.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M.; Chem. Rev. 93, 671, 1993.

LIMA FILHO, H. J. B. Tratamento dos resíduos de gesso da construção e da demolição-RCD para a produção de gesso beta reciclado. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2010.

LIPIKA DAS, UTTAM MAITY, JAYANTA KUMAR BASU. The *p*Hotocatalytic degradation of carbamazepine and prediction by artificial neural networks. Process Safety and Environmental Protection (available online), 2013.

LUNA, A. J. – Estudo cinético da oxidação úmida catalítica do fenol em um reator a leito de lama. Dissertação de mestrado. UFRN, 2000.

MAHMOUD, A.; ALI R.; SOLEYMANI, J.; BASIRI, P.: Operation simulation of a recycled electrochemical ozone generator using artificial neural network . Chemical Engineering Research and Design (available online), 2014.

MAHMUD, K.; HOSSAIN, MD. D.; SHAMS, S. Different treatment strategies for highly polluted landfill leachate in developing countries. Waste Management, v.32, p.2096–2105, 2012.

MAJID BAGHERI, S.A. MIRBAGHERI, MAJID EHTESHAMI, ZAHRA BAGHERI. Modeling of a sequencing batch reactor treating municipal wastewater using multi-layer perceptron and radial basis function artificial neural networks . Process Safety and Environmental Protection (available online), 2014.

MANSILLA, D.H.; YEBER, M.C.; FREER, J.; RODRIGUES, J.; BAEZA, J. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. Wat.Sci.Tech. v.35, n.4. p. 273-278, 1997.

MASON, T. J.; LORIMER, J. P.: Applied Sonochemistry: The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing, ISBN 9783527600540, Weinheim, Germany, 2002.

MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. Acta Scientiarum, v. 23, n. 06, p. 1537 - 1546, 2001.

MATOS, J; LAINE, J.; HERRMANN, J.. Synergy effect in the *p*Hotocatalytic degradation of *p*Henol on a suspended mixture of titania and active carbon. Appl. Catl. B; v. 18. P. 281-291, 1998.

MATTOS, I. L.; SHIRAI SHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio e determinação. *Química Nova*, Lajeado – RS, v. 03. 26: 373-380, 2003.

MESQUITA, A. C. Uso das Técnicas de oxidação química e biodegradação na remoção de alguns compostos recalcitrantes. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro, RJ : COPPE/UFRJ, 2004.

MIGUÉLEZ, P.; BERNAL, J. L.; SANZ, E. N.; OSSA, E. M. – Kinetics of wet air oxidation of *p*Henol. *Chemical Engineering Journal*, n° 67, 115-121, 1997.

MIN WU, CHENHUA XU, JINHUA SHE, WEIHUA CAO. Neural-network-based integrated model for predicting burn-through point in lead–zinc sintering process. *Journal of Process Control*, v. 22, p. 925-934, 2012.

MISHRA, V. S.; MAHAJANI, V. V.; JOSHI, J. B. Wet air oxidation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 34, p. 2-48, 1995.

MONTGOMERY, D.C, RUNGER, G.C. *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*. 4<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

MONTGOMERY, D.C. - *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, 5ed., 699 p., 2001.

MONTGOMERY, D.C. *Design and analysis of experiments*. 3 ed. New York, John Wiley, 1991.

MORAIS, J.L. Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário. 229 f. Tese (Doutorado em Química). Curso de Pós-Graduação em Química, UFPR, Curitiba, 2005.

MORRISON, R.T. *Química orgânica*. 12.ed. Fundação Calouste Gulbenkian:, p. 1139-1156, Lisboa, 1995.

MUFTAH H. EL-NAAS, MANAL ABU ALHAIJA, SULAIMAN AL-ZUHAIR, Evaluation of a three-step process for the treatment of petroleum refinery wastewater , *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V.2, p. 56-62 , 2014.

MUNOZ M.; DE PEDRO Z.M.; CASAS J.A.; RODRÍGUEZ J.J. - Assessment of the generation of chlorinated byproducts upon Fenton-like oxidation of chloropHenols at different conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 190: 993-1000, 2011.

NASCIMENTO, C. A. O.; GIUDICI, R.; GUARDANI, R. Neural network based approach for optimization of industrial chemical processes. *Computer Chem. Engng.*, v.24, p.2303-2314, 2000.

NASCIMENTO, C.A.O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. Neural network modelling for *p*Photochemical processes, *Chem. Eng. Processing*, v.33, p.319-324, 1994.

NOGUEIRA, K. R. B.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; Nascimento, C. O., Guardani, R.; – Estudo experimental de reator solar CPC para fotodegradação de fenol em solução aquosa,

V EPOA Encontro Nacional sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados , São Paulo, p. 184-185; 2009.

OLLIS D. Comparative aspects of advanced oxidation processes. Emerging Technologies in Waste Management II, ACS Symposium Series 518. Washington, DC., 18-34, (1993).

OLIVEIRA, L. C.; SILVA, C. N.; LAGO, L. M.; Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise, 2003.

OLIVEIRA, J. G. C.; BRANDÃO, Y. B.; TEODOSIO, J. R.; BENACHOUR, M. Tratamento de efluentes líquidos industriais contaminados com fenol por oxidação termoquímica aplicando a tecnologia DiCTT. In: Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, 9, 2009, São Paulo, SP. Resumos expandidos. São Paulo, SP: USP, v. 1, p. 182-183, 2009.

ONGEN, A., OZCAN, H. K., ARAYICI, S.. An evaluation of tannery industry wastewater treatment sludge gasification by artificial neural network modeling. *Journal of Hazardous Materials*, v. 263, p. 361-366. 2013.

OTOKUNEFOR, T. V., OBIUKWU, C., “Impact of Refinery Effluent on the PHysicochemical Properties of a Water Body in the Niger Delta”, *Applied Ecology and Environmental Research*, v. 3, p. 61-72, 2005.

PACHECO, J. R. – Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolado de aterro sanitário. Dissertação (Mestrado em Química), UFPR. Curitiba, 2004.

PAIVA, E.J. - “Otimização de Processo de Manufatura de Múltiplas Respostas Baseada em Indices de Capacidade”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI, 118p., 2008.

PANICO, R.; POWELL, W. H. A guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds 1993. ISBN 0-632-03488-2. Oxford: Blackwell Science, 1994.

PARRA, S. Coupling of *p*Hotocatalytic and biological process as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects. Lusanne, Thesis (Docteur ès sciences techniques), École Polytechnique Fédérale De Lausanne, EPFL. 2001.

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, Issue 4, p. 219-256, 2004.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. Por que otimização multivariada?; *Engenharia Sanitária e Ambiental*. v.10, p.106-110, 2005.

PEREIRA, Z. L; REQUEIJO, J. G. – QUALIDADE: Planejamento e Controlo Estatístico de Processos. Coedição de FCT e UNL. Lisboa, p. 18, 2008.

PERNYESZI, T. & DÉKÁNY, I. – *P*Hotocatalytic degradation of hydrocarbons by bentonite and TiO<sub>2</sub> in aqueous suspensions containing surfactants. *Colloids and Surfaces A: PHysicochemistry eng. Aspects* 230; 191-199, 2004.

- POLAERT, I.; WILHELM, A. M.; DELMAS, H.; *Chem. Eng. Sci.*; 57, 1585, 2002.
- PUIG-ARNAVAT, J. ALFREDO HERNÁNDEZ, JOAN CARLES BRUNO, ALBERTO CORONAS. Artificial neural network models for biomass gasification in fluidized bed gasifiers. *Biomass and Bioenergy*, v. 49, p. 279-289, 2013.
- RIBEIRO, A. L. T.; SHIMADA, A. L. B.; HEBEDA, C. B.; OLIVEIRA, T. F.; LOUREIRO, A. P. M.; PEREIRA FILHO, W. R.; SANTOS, A. M. A.; LIMA, W. T.; FARSKY, S. H. P. In vivo hydroquinone exposure alters circulating neutrophil activities and impairs LPS-induced lung inflammation in mice. *Toxicology*, v. 288, p. 1-7, 2011.
- RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*, v.45, p.4311-4340, 2011.
- RODIL, R.; QUINTANA, J. B.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; MUNIATEGUI-LORENZO,; PRADA-RODRÍGUEZ, D.; J. Chomatogr.. Sociedade Brasileira de Química (SBQ) 37a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ 2, 1216, 2958, 2009.
- RODRIGUES, G. D.; SILVA, L. H. M.; SILVA, M. C. H. Alternativas verdes para o preparo de amostra e determinação de poluentes fenólicos em água. *Química Nova*, São Paulo, v. 33, n. 06, p. 1370-1378, 2010.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de experimentos & otimização de processos. 2<sup>a</sup> ed. Campinas: Casa o Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, p. 358, 2009.
- RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; ALDA, M. J. L.; BARCELÓ, D.; J. Chomatogr, 1152, 97, 2007.
- RODRIGUEZ, M.L.; TIMOKHIN, V.I.; CONTRERAS, S.; CHAMARRO, E.; ESPUGLAS, S. – Rate equation for the degradation of nitrobenzene by ‘Fenton-like’ reagent. *Advances in Environmental Research*, 7, 583-595, 2003.
- RUMELHART, D.; MCCLELLAND, J. Parallel distributed processing explorations in the microstructure of cognition, Cambridge: v.1, MIT, 1986.
- SALEH AHAMMAD, A.J.; SARKER, S.; RAHMAN, A.; LEE, J.J. Simultaneous Determination of Hydroquinone and Catechol at an Activated Glassy Carbon Electrode. *Electroanalysis* v. 22, n. 6, p. 694-700, March 2010.
- SARRIA, V.; DERONT, M.; PERINGER, P.; PULGARIN C. Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron(III) *p*hotoassisted-biological treatment. *Apple Catalysis B.* V. 40, p. 231–246, 2003.
- SARRIA, V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PÉRINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. Recent developments in the coupling of *p*hotoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today*. V. 76, p. 301–315, 2002.
- SICHEL, C.; GARCIA, C.; ANDRE, K. Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants. *Water Research*, v.45, p.6371-6380, 2011.
- SILVA, JOÃO GILBERTO C. Estatística experimental: planejamento de experimentos, Pelotas, RS: UFPEL, 511p. 2007.

SILVARES, A. F. M., Modelagem matemática de reatores fotoquímicos aplicados ao tratamento de efluentes. 106f. (Dissertação) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

SMITH, M.B.; MARCH. J. March's Advanced Organic Chemistry, 5.ed, New York: John Wiley & Sons, 2001.

SOUZA, B. S., Avaliação do Processo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV como Pós-Tratamento e Remoção da Atrazina de um Efluente Secundário de ETE para Fins de Reúso. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. , 2011.

SOUZA, V. M. Ativos Dermatológicos. São Paulo: Tecnopress, 2003.

SPLUGAS, S., GIMENEZ,J., CONTRERAS,S., PASCUAL,E., RODRIGUEZ, M., Comparison of different advanced oxidation processes for *p*Henol degradation, Water Research, p. 1034-1042. 2002.

SUAREZ-OJEDA, M. E.; CARRERA, J.; METCALFE, I. S.; FONT, J. Wet Air oxidation (WAO) as a precursor to biological treatment of substituted *p*Henols: Refractory Nature of the WAO intermediates. Chemical Engineering Journal, v. 8, 2008.

SUNSTROM, D. W.; WEIR, B. A.; KLEI, H. E. Destruction of Aromatic Pollutants by UV Light Catalyzed Oxidation with Hydrogen Peroxide. Environmental Progress, v. 8, n.1, February 1989.

STASINAKIS, A.S. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – A mini review. Global Nest Journal, v. 10, n. 03, p. 376-385, 2008.

STEPNOWSK, P., SIEDLECKA, E. M., BEHREND, P., JASTORFF, B. – Enhanced *p*Photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. Water Research, 36, 2167–2172, 2002.

TABRIZI, G. B.; MEHRVAR, M. Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances. Journal of Environmental Science And Health. Part A. V. 39, (11-12), p.3029-3081, 2004.

TAKEN, R.L., LEWIS, J., eds., Registry of Toxic Effects of Chemical Substances. NIOSH (publication n0 83-107), Washington. p. 83-107. 1993.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Caderno Temático: Processos Oxidativos Avançados. Conceitos teóricos, Campinas-SP, v. 03. p. 83, 2004.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos – Caderno 03. 1. ed. Campinas: Unicamp, p. 1-65, 2004.

TEIXEIRA, C.P.A.B – Estudo Comparativo de Tipos Diferentes de Processos Oxidativos, Tese de Doutorado, UNICAMP, 2002.

TEODOSIO, J. R.; BRANDÃO, Y.; OLIVEIRA, J.; BENACHOUR, M.; Effect of the addition of Hydrogen Peroxide on the Performance of the DiCTT Process for *P*Henol Degradation and Formation of Intermediates, 2012.

TEODOSIO, J. R.; BRANDÃO, Y.; BENACHOUR, M.; OLIVEIRA, J.; MARINHO, I.; FIGUEIREDO, F.; ANSELMO-FILHO, P.; Study of Initial *p*Henol Concentration Influence and Synergetic Effect *p*Henol/Iso-Propanol on the Efficiency of the Thermochemical Oxidation DiCTT Process for *p*Henolics Wastewaters Treatment, 2010.

TOR, A.; CENGELOGLU, Y.; AYDIN, M. E.; ERSOZ, M. - Removal of *p*Henol from aqueous *p*Hase by using neutralized red mud, *Journal of Colloid and Interface Science*, n. 300, 498-503, 2006.

UES, K; PIAIA, L; SCHWEICKARDT, M; WASTOWSKI, A. D.; SANTOS, E. P. – Uso de processos avançados de oxiadação na degradação dos resíduos de revelador e fixador de raio-x. In: Encontro de Química da Região Sul, 16., Blumenau, 2008.

USEPA – United States Environmental Protection Agency, Laws & Regulations. On line. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epahome>>. Acesso em jul. 2014.

VAN HAANDEL, A. C. & MARAIS, G. - O comportamento do sistema de lodo ativado: Teoria e aplicações para projetos e operações. Campina Grande – PB: 1999.

WANG, L., ZHANG, Y., DU, Y., LU, D., ZHANG, Y., & WANG, C.. Simultaneous determination of catechol and hydroquinone based on poly (diallylmethylammonium chloride) functionalized graphene-modified glassy carbon electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16, pp. 1323-1331, 2012.

WANG, J.; WANG, X.; LI, G.; GUO, P.; LUO, Z. Degradation of EDTA in aqueous solution by using ozonolysis and ozonolysis combined with sonolysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 176, Issues 1-3, p. 333-338, 2010.

WEICZOREK, A., ANGELIS,D.F., FURLAN,L.T., CORRÊA Jr.,B., Melhoria na qualidade da água pela implantação de um novo sistema de tratamento de efluente industrial na refinaria REPLAN/Petrobras, *HolosEnvironment*, 5, 1, 2005.

WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA,J.; MIKSCH, K.; MALATO, S.; WEBER, J. V. – Solar *p*Hotocatalytic degradation of humic acids as a model of organic compounds of landfill leachate in pilot-plant experiments: influence of inorganic salts, *Applied Catalysis*, B. V. 53, p. 127–137, 2004.

WOLS, B. A.; HOFMAN-CARIS, C. H. M. Review of *p*Photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Research* 46, p. 2815-2827, 2012.

XIAOLIAN, H.; XIFENG, W.; YUNXIAO, B.; BOZHI, R. A comparative study of UV-Fenton, UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fenton reaction treatment of landfill leachate. *Environmental Technology*, v. 32, Issue 9, p. 945-951, 2011.

YOUNG, C. A.; JORDAN, T. S. – “Cyanide Remediation: Current and Past Technologies, 10<sup>th</sup> Annual Conference on Hazardous Waste Research, pp. 104-129, 1995.

ZACHARIAS, F., VASILEIA M. D., EVROULA H., CATHERINE D., DESPO F.-K, NIKOLAOS, P. XEKOUKOULOTAKIS, D. M.: *p*Hotocatalytic (UV-A/TiO<sub>2</sub>)

degradation of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol in environmental matrices: Experimental studies and artificial neural network modeling . Journal of *PHotochemistry and PHotobiology A: Chemistry*. V. 240, p. 33-41. 2012.

ZANTA, C. L. P. S.; FRIEDRICH, L. C.; MACHULEK JR., A.; HIGA, K. M.; QUINA, F. Q. Surfactant degradation by catechol-driven Fenton reaction. *J. Hazard. Mater.*, V.178, p. 258-263. 2010.

ZIMMERMAN, F. J. – “New waste disposal process”. *Chemical Engineering*, August, 117-120, 1958.

ZOSCHKE, K.; DIETRICH, N.; BÖRNICK, H.; WORCH, E. UV-based advanced oxidation processes for the treatment of odour compounds: Efficiency and by-product formation. *Water Research*, v.46, p.5365-5373, 2012.

## ANEXO

**Tabela 11** – Dados utilizados para modelagem da hidroquinona por redes neurais artificiais.

Tempo	pH	T	$Q_{AR}$	R	CCOT (%)
0	9,3	90	50	110	*
20	9,3	90	50	110	*
40	9,3	90	50	110	*
60	9,3	90	50	110	*
80	9,3	90	50	110	*
100	9,3	90	50	110	*
120	9,3	90	50	110	*
140	9,3	90	50	110	*
160	9,3	90	50	110	*
180	9,3	90	50	110	*
0	4	80	150	25	0,0
90	4	80	150	25	15,7
180	4	80	150	25	18,9
0	10	80	150	75	0,0
90	10	80	150	75	26,2
180	10	80	150	75	41,2
0	7	70	100	50	0,0
90	7	70	100	50	6,2
180	7	70	100	50	6,8
0	10	60	50	75	0,0
90	10	60	50	75	3,2
180	10	60	50	75	5,3
0	7	70	100	50	0,0
90	7	70	100	50	6,4
180	7	70	100	50	9,7
0	7	70	100	50	0,0
90	7	70	100	50	4,1
180	7	70	100	50	7,0
0	4	60	150	75	0,0
90	4	60	150	75	2,6
180	4	60	150	75	4,1
0	4	60	50	25	0,0
90	4	60	50	25	1,7
180	4	60	50	25	4,1
0	10	80	50	25	0,0
90	10	80	50	25	21,7
180	10	80	50	25	25,8
0	4	80	50	75	0,0
90	4	80	50	75	13,3
180	4	80	50	75	31,6
0	10	60	150	25	0,0

90	10	60	150	25	0,2
180	10	60	150	25	1,1
0	7	70	100	50	0,0
90	7	70	100	50	5,3
180	7	70	100	50	8,9
0	4	80	150	75	0,0
90	4	80	150	75	21,2
180	4	80	150	75	30,1
0	10	80	50	75	0,0
90	10	80	50	75	19,8
180	10	80	50	75	30,1
0	10	60	150	75	0,0
90	10	60	150	75	6,2
180	10	60	150	75	6,3
0	4	80	50	25	0,0
90	4	80	50	25	10,1
180	4	80	50	25	12,2
0	10	80	150	25	0,0
90	10	80	150	25	12,1
180	10	80	150	25	21,2
0	10	60	50	25	0,0
90	10	60	50	25	3,4
180	10	60	50	25	3,5
0	4	60	50	75	0,0
90	4	60	50	75	0,7
180	4	60	50	75	3,4
0	4	60	150	25	0,0
90	4	60	150	25	0,8
180	4	60	150	25	2,2
0	7	90	100	50	0,0
90	7	90	100	50	40,1
180	7	90	100	50	39,9
0	13	70	100	50	0,0
90	13	70	100	50	23,1
180	13	70	100	50	26,6
0	7	70	100	50	0,0
90	7	70	100	50	5,2
180	7	70	100	50	10,3
0	7	70	200	50	0,0
90	7	70	200	50	7,1
180	7	70	200	50	16,7
0	9,2	90	120	65	0,0
90	9,2	90	120	65	44,5
180	9,2	90	120	65	61,3
0	10,3	90	130	70	0,0

90	10,3	90	130	70	58,1
180	10,3	90	130	70	77,2
0	11,4	90	140	80	0,0
90	11,4	90	140	80	50,0
180	11,4	90	140	80	52,8
0	8,1	80	110	60	0,0
90	8,1	80	110	60	25,4
180	8,1	80	110	60	41,1
0	11,4	90	140	80	0,0
90	11,4	90	140	80	45,4
180	11,4	90	140	80	40,8
0	8,4	90	50	75	0,0
90	8,4	90	50	75	31,9
180	8,4	90	50	75	58,8
0	9,3	90	50	95	0,0
90	9,3	90	50	95	51,1
180	9,3	90	50	95	72,5
0	10,3	90	50	110	0,0
90	10,3	90	50	110	45,8
180	10,3	90	50	110	83,9
0	9,8	90	50	100	0,0
90	9,8	90	50	100	66,5
180	9,8	90	50	100	82,2
0	10,7	90	50	120	0,0
90	10,7	90	50	120	81,5
180	10,7	90	50	120	83,2
0	11,2	90	50	130	0,0
90	11,2	90	50	130	74,3
180	11,2	90	50	130	74,0
0	10,1	90	50	110	0,0
90	10,1	90	50	110	70,3
180	10,1	90	50	110	73,1
0	11,2	90	50	130	0,0
90	11,2	90	50	130	33,4
180	11,2	90	50	130	34,4
0	11,2	90	50	90	0,0
90	11,2	90	50	90	54,0
180	11,2	90	50	90	54,1
0	10,1	90	50	110	0,0
90	10,1	90	50	110	68,2
180	10,1	90	50	110	76,0
0	10,1	90	50	110	0,0
90	10,1	90	50	110	54,9
180	10,1	90	50	110	76,9
0	10,1	90	50	110	0,0

90	10,1	90	50	110	50,2
180	10,1	90	50	110	79,8
0	8,5	90	50	110	0,0
90	8,5	90	50	110	48,9
180	8,5	90	50	110	76,2
0	11,7	90	50	110	0,0
90	11,7	90	50	110	50,3
180	11,7	90	50	110	49,8
0	10,1	90	50	80	0,0
90	10,1	90	50	80	41,8
180	10,1	90	50	80	69,6
0	10,1	90	50	140	0,0
90	10,1	90	50	140	45,1
180	10,1	90	50	140	73,0
0	9	90	50	90	0,0
90	9	90	50	90	61,7
180	9	90	50	90	75,1
0	9,4	90	50	110	0,0
90	9,4	90	50	110	62,5
180	9,4	90	50	110	78,0
0	9	90	50	130	0,0
90	9	90	50	130	47,5
180	9	90	50	130	73,2