

REMOÇÃO DE FENOL EM EFLUENTE DE PRODUÇÃO DE GÁS NATURAL POR OZONIZAÇÃO E FENTON

Carolina Gonçalves Riseto

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: João Paulo Bassin Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Rio de Janeiro Outubro de 2024

REMOÇÃO DE FENOL EM EFLUENTE DE PRODUÇÃO DE GÁS NATURAL POR OZONIZAÇÃO E FENTON

Carolina Gonçalves Riseto

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: João Paulo Bassin Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Aprovada por: Prof^a. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Dra. Natália Costa Dias

Prof^a. Isabelli Dias Bassin

Prof. Alberto Dresch Webler

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2024

Riseto, Carolina Gonçalves

Remoção de fenol em efluente de produção de gás natural por ozonização e fenton / Carolina Gonçalves Riseto. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2024.

XII, 81p.; 29,7 cm.

Orientadores: João Paulo Bassin

Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2024.

Referências Bibliográficas: p. 72-80

1. ozonização. 2. fenton. 3. fenol. I. Bassin, João Paulo et

al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE,

Programa de Engenharia Química. III. Título.

Agradecimentos

Aos meus guias espirituais por iluminarem meus caminhos e serem minha força neste processo.

À minha família e amigos por todo auxílio, zelo, paciência e amor indescritíveis neste período. Em especial, à minha mãe Isabela Riseto, por toda sua força nestes anos difíceis e por não ter me permitido desistir dos meus sonhos. Você é minha força, meu amor e minha melhor amiga. Obrigada por ter me ensinado a sempre buscar o conhecimento acima de tudo, mas nunca acima de todos.

Aos meus avós por me apoiarem em qualquer decisão e me amarem da forma mais pura e incondicional que é possível se amar. Em especial, à minha avó Maria de Fátima, por ser um exemplo na educação pública e trabalhar em prol de todos aqueles que precisam ser ouvidos e acolhidos.

Aos meus orientadores João Paulo Bassin e Márcia Walkíria de Carvalho Dezotti cujos ensinamentos e apoio foram fundamentais em todas as etapas deste trabalho. Com paciência e dedicação, não apenas guiaram meu aprendizado técnico, como também estiveram ao meu lado em momentos difíceis de saúde, oferecendo suporte inigualável. Sou profundamente grato por estarem sempre à disposição, mesmo além das questões acadêmicas, para que este projeto pudesse se concretizar. Em especial, agradeço ao Prof. João Paulo Bassin por sua generosidade em fornecer um efluente industrial, o que tornou possível realizar uma análise mais próxima da realidade, enriquecendo imensamente este estudo.

Ao meu chefe e mentor José Formigli por todo o ensinamento de vida que obtive paralelamente a este projeto, por toda a paciência e incentivo aos meus estudos e por ser um verdadeiro educador de jovens que buscam aprender coisas novas.

À Natália Costas Dias por todo o cuidado, compreensão e zelo, me auxiliando em qualquer dia ou horário da semana, e sendo uma verdadeira mentora no contato laboratorial.

Aos técnicos e alunos do LABPOL por toda a ajuda nos ensaios, dúvidas e dificuldades em um ambiente antes completamente desconhecido por mim.

Ao meu psiquiatra Dr. Luiz Antônio Bento que esteve presente durante toda a minha estadia na COPPE e me auxiliou a ser paciente em um processo que é extremamente cansativo e dificultoso com os problemas inevitáveis da vida. Que este agradecimento sirva de estímulo a todos aqueles que estejam passando por momentos de dificuldade e precisam serem ouvidos. Não desistam e procurem ajuda sempre. Doenças mentais são tão válidas quanto às físicas e está na hora de nossa sociedade levá-las a sério.

À Mariana Ramalho e Inaiá Sodré por terem sido minha luz constante não apenas durante este mestrado, mas toda a minha vida, me lembrando sempre de tudo que sou capaz de conquistar, por serem meus ombros amigos nos momentos tristes e me mostrarem que o amor pode ser simples, calmo e leve. Obrigada por serem minhas irmãs de alma e nunca me abandonarem nessa jornada. Amo vocês.

Aos meus amigos de turma nesta jornada por todas as risadas, choros e abraços sinceros, não teria chegado aqui sem vocês. Em especial, à Paula Cíntia, Aline e Andrezza, minhas queridas companheiras de laboratório e desabafo.

Aos meus erês Maria, Pedro, Chico e Crispim por adoçarem minha vida e me lembrarem de fazer a caridade pura e lembrar que nunca estou só.

À CAPES e ao ensino público brasileiro, por financiar meu projeto e me permitir alcançar este nível da minha carreira. Conhecimento é a base para uma nação verdadeiramente livre e deve ser público e de acesso a qualquer pessoa interessada em obtê-lo! Dedico a todos aqueles que lutam por uma vida melhor este trabalho, feito sob muitas dificuldades, como forma de lembrança de que resistiremos sempre, mesmo que o sistema seja feito para nos destruir. Força, camaradas, venceremos. Até a vitória! Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

REMOÇÃO DE FENOL EM EFLUENTE DE PRODUÇÃO DE GÁS NATURAL POR OZONIZAÇÃO E FENTON

Carolina Gonçalves Riseto

Outubro/2024

Orientadores: João Paulo Bassin

Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Programa: Engenharia Química

Nesse trabalho, investigou-se a eficiência dos processos de ozonização e Fenton na remoção de fenol, matéria orgânica em geral e nitrogênio amoniacal de um efluente de uma unidade de processamento de gás natural (UPGN), cuja concentração de matéria orgânica foi de 1330 mg/L e concentração de fenol em torno de 35 mg/L. Foram realizados ensaios de ozonização em pHs 5, 7 e 9 durante 4 h e ensaios de Fenton com razões Fe²⁺:H₂O₂ (mg/L:mg/L) de 1500:3000, 2500:5000, 3000:9000, em pH 3,5, durante 1 h. A ozonização no pH 7 foi a mais eficaz, removendo 98% do fenol e deixando uma concentração residual de 0,53 mg/L \pm 0,04 mg/L, além propiciar a remoção de 47% de COT e 21% de DQO. A remoção de nitrogênio amoniacal foi baixa (9%), deixando uma concentração residual de 29 $mg/L \pm 0.21 mg/L$. Nos ensaios de Fenton, todas as condições aplicadas permitiram remover mais de 99% do fenol, com a razão Fe²⁺:H₂O₂ de 1500:3000 sendo a mais eficiente (concentração final de 0,02 mg/L \pm 0,14 mg/L). A proporção Fe²⁺:H₂O₂ de 3000:9000 foi mais eficiente na remoção de COD e nitrogênio amoniacal, cujas concentrações finais foram de 206 mg/L e 0,03 mg/L \pm 0,06 mg/L, respectivamente, mas ainda insuficientes para atender à legislação. A elevada concentração de matéria orgânica do efluente exigiu grandes quantidades de reagentes, principalmente no processo Fenton. Nessas condições, um prétratamento biológico desse efluente poderia ser apropriado para reduzir os compostos orgânicos e assim garantir a conformidade ambiental no descarte do efluente industrial.

Abstract of the Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PHENOL REMOVAL IN NATURAL GAS PRODUCTION EFFLUENT BY OZONIZATION AND FENTON

Carolina Gonçalves Riseto

October/2024

Advisors: João Paulo Bassin

Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Department: Chemical Engineering

In this study, the efficiency of the ozonation and Fenton processes in the removal of phenol, organic matter, and ammonia from the wastewater of a natural gas processing unit (NGPU) was investigated. The wastewater had an organic matter concentration around 1330 mg/L and a phenol concentration of around 35 mg/L. Ozonation tests were conducted at pH levels of 5, 7, and 9 for 4 hours, while Fenton tests were performed with Fe²⁺:H₂O₂ ratios (mg/L:m/L) of 1500:3000, 2500:5000, and 3000:9000 at pH 3.5 for 1 hour. Ozonation at pH 7 was the most effective, removing 98% of phenol and leaving a residual concentration of 0.53 mg/L \pm 0.04 mg/L, in addition to achieving 47% TOC removal and 21% COD removal. Ammonia removal was low (9%), leaving a residual concentration of 29 mg/L \pm 0.21 mg/L. In the Fenton experiments, all conditions applied resulted in more than 99% phenol removal, with the Fe²⁺:H₂O₂ ratio of 1500:3000 being the most efficient, yielding a final concentration of 0.02 mg/L \pm 0.14 mg/L. The Fe²⁺:H₂O₂ ratio of 3000:9000 was more effective in removing COD and ammonia, with final concentrations of 206 mg/L and 0.03 mg/L \pm 0.06 mg/L, respectively, but still insufficient to meet regulatory standards. The high concentration of organic matter in the effluent required large amounts of reagents, especially in the Fenton process. Under these conditions, a biological pretreatment of the effluent could be appropriate to reduce the organic compounds and thus ensure environmental compliance in the disposal of industrial wastewater.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO
2. OBJETIVOS
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA4
3.1. EFLUENTE DE UNIDADE DE PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL 4
3.1.1. Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGN)
3.1.2. Características do Gás Natural e dos Efluentes das UPGNs5
3.1.3. Fenóis
3.2. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM
FENOL10
3.2.1. Processos Oxidativos Avançados
4. MATERIAIS E MÉTODOS
4.1. PROCESSO DE OZONIZAÇÃO DO EFLUENTE ORIUNDO DA UPGN 39
4.2. PROCESSO FENTON DO EFLUENTE ORIGINÁRIO DA UPGN43
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 46
5.1. OZONIZAÇÃO 46
5.2 PROCESSO FENTON
5.3. COMPARATIVO DOS RESULTADOS POR OZONIZAÇÃO E FENTON 66
6. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES
REFERÊNCIAS
ANEXO

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – UPGN Cacimbas, localizada em Linhares/ES4
Figura 2 – Infraestrutura do setor de tratamento de gás natural no Brasil em 20236
Figura 3 – Exemplos de compostos fenólicos
Figura 4 – Estrutura molecular do fenol em 3D
Figura 5 – Representação simplificada dos POAs usando para mineralização da matéria
orgânica10
Figura 6 – Estrutura de ressonância do ozônio15
Figura 7 – Formação de ozônio por descarga elétrica17
Figura 8 – Mecanismos de reação do ozônio18
Figura 9 – Solubilidade de O3 e O2 em água21
Figura 10 – Imagem esquemática entre os processos a) Fenton e b) Foto-fenton26
Figura 11 – Mecanismo reacional entre o peróxido de hidrogênio e íons ferrosos 28
Figura 12 - Mecanismo de degradação do Fenol por oxidação Fenton com etapas
reacionais incluindo oxidação (1), clivagem da ligação C-C (2) e transferência de
hidrogênio (3)
Figura 13 – Diagrama do sistema experimental de ozonização do laboratório41
Fonte: Adaptado de DIAS (2019)41
Figura 14 - Foto com os frascos Erlenmeyer utilizados para realização do processo
Fenton45
Figura 15 – Acompanhamento do pH durante o processo de ozonização
Figura 16 – Concentração de fenol ao longo da ozonização em pH tamponado 5, 7 e 9
para concentração inicial de fenol de 23, 29 e 30 mg/L, respectivamente, e 20 mgO3/min
na entrada do reator
Figura 17 – Remoção de fenol ao longo da ozonização em pH tamponado 5, 7 e 9 para
concentração inicial de fenol de 23, 29 e 30 mg/L, respectivamente, e 20 mgO3/min na
entrada do reator
Figura 18 – Consumo de ozônio em pH 5, 7 e 9 ao longo dos 240 min de ozonização e
concentração de O3 de 20 mg/min por litro de efluente

Figura 19 – DQO ao longo de 240 min de ozonização em pH 5, 7 e 9 tamponado. DQO inicial de 15551 mg/L, 4214 mg/L e 3546 mg/L, respectivamente, de compostos fenólicos Figura 20 - Porcentagem de remoção de DQO ao longo de 240 min de ozonização em pH 5, 7 e 9 tamponado. DQO inicial de 15551 mg/L, 4214 mg/L e 3546 mg/L, Figura 21 – COT ao longo de 240 min de ozonização em pH 5, 7 e 9 tamponado. Concentração inicial de 23 mg/L, 29 mg/L e 30 mg/L respectivamente de compostos fenólicos e 20 mgO3/min na entrada do reator......54 Figura 22 - Porcentagem de remoção de COT ao longo de 240 min de ozonização em pH 5, 7 e 9 tamponado. Concentração inicial de 23 mg/L, 29 mg/L e 30 mg/L, respectivamente, de compostos fenólicos e 20 mgO3/min na entrada do reator......55 Figura 23 - Nitrogênio amoniacal ao longo de 240 min de ozonização em pH 5, 7 e 9 tamponado. Concentração inicial de 23 mg/L, 29 mg/L e 30 mg/L, respectivamente, de Figura 24 - Porcentagem de remoção de nitrogênio amoniacal ao longo de 240 min de processo de ozonização em pHs 5, 7 e 9 tamponados. Concentração inicial de 23 mg/L, 29 mg/L e 30 mg/L, respectivamente, de compostos fenólicos e 20 mgO3/min na entrada Figura 25 - Concentração de fenol (mg/L) ao longo do tratamento do efluente por processo Fenton em 60 min de reação em pHs 3,45, 3,44 e 3,5, para os ensaios 1, 2e e 3, respectivamente. Concentração inicial de fenol de 36,18 mg/L e proporções C:Fe²⁺:H₂O₂ 1030mg/L:1500mg/L:3000mg/L, 1030mg/L:2500mg/L:5000mg/L de e Figura 26 – Remoção de fenol (%) por processo Fenton em 60 min de reação em pHs 3,45, 3,44 e 3,5, para os ensaios 1, 2 e 3, respectivamente. Concentração inicial de fenol de 36,18 mg/L e proporções C:Fe²⁺:H₂O₂ de 1030mg/L:1500mg/L:3000mg/L, 1030mg/L:2500mg/L:5000mg/L e 1030mg/L:3000mg/L:9000mg/L para os ensaios 1, 2 Figura 27 – Concentração de COD ao longo de 60 min de processo Fenton em pHs 3,45, 3,44 e 3,5, para os ensaios 1, 2 e 3, respectivamente. Concentração inicial de COD de 1030 mg/L e proporções C:Fe²⁺:H₂O₂ de 1030mg/L:1500mg/L:3000mg/L, 1030mg/L:2500mg/L:5000mg/L e 1030mg/L:3000mg/L:9000mg/L, respectivamente. 61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de Processos Oxidativos Avançados13
Tabela 2 – Propriedades físicas do ozônio
Tabela 3 – Influência de parâmetros no processo de ozonização20
Tabela 4 – Processos Fenton modificados
Tabela 5 – Caracterização pela Petrobras do efluente recebido para análise em laboratório
Tabela 6 – Condições aplicadas no processo Fenton
Tabela 7 – Parâmetros avaliados, equipamentos, e métodos utilizados
Tabela 8 - Comparativo de resultados dos parâmetros na ozonização em pH tamponado
5, 7 e 9 após 240 min de ozonização, com dose de 20 mgO3/min na entrada do reator. 67
Tabela 9 - Comparativos de resultados dos parâmetros no processo Fenton em proporções
de Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ de 1500mg/L:3000mg/L, 2500mg/L:5000mg/L e 3000mg/L:9000mg/L. 68
Tabela 10 - Limite imposto pela legislação CONAMA 430/2011 para cada parâmetro
analisado68

1. INTRODUÇÃO

A descoberta do fenol advém de um passado relativamente recente na história do desenvolvimento industrial. Em 1834, Friedlieb Ferdinand Runge isolou essa substância, que foi chamada de ácido carbólico, através da destilação do alcatrão de carvão, que é um líquido viscoso contendo substâncias tóxicas. Lee *et al.* (1998) atribuíram essa descoberta como um dos focos centrais da química orgânica sintética e mecanicista, mostrando toda sua importância.

Após a sua descoberta, o fenol fez parte do desenvolvimento dos setores da síntese orgânica e da química medicinal. Joseph Lister, médico e pesquisador, inaugurou uma nova era cirúrgica ao utilizar o ácido carbólico como agente antisséptico em 1867 (Weber *et al.*, 2010), enquanto em outras áreas no século XX, o interesse em síntese de compostos carbônicos fez o fenol ser visto e utilizado como um interessante intermediário, sendo usado como material para preparação de fármacos, agroquímicos e da química fina (KRASTANOV *et al.*, 2013; DENISOV, 2009).

No entanto, o uso indiscriminado deste produto causou diversos problemas ambientais (HE *et al.*, 2021). Com o avanço da industrialização nos séculos XIX e XX, houve um aumento indiscriminado no uso do fenol na fabricação de plásticos, resinas e outros produtos químicos. Essa expansão levou ao aumento do despejo de efluentes contendo fenol em corpos d'água e no solo. O crescimento das cidades também auxiliou nesse processo, com novas fontes de poluição industriais e urbanas associadas ao fenol. Portanto, o potencial poluidor de compostos fenólicos passou a receber atenção especial, assim como pesquisas para solucionar esses desafios ambientais.

No Brasil, diversas legislações ambientais tentam conter a poluição indiscriminada de rios, córregos e solo por fenol, mas pesquisas realizadas em diferentes locais ainda indicam altos níveis de contaminação. Em 2011, foi criada a resolução CONAMA nº 430/2011, que estabelece, dentre outros parâmetros, a concentração máxima de fenol permitida em corpos d'água de acordo com o enquadramento do corpo hídrico. Para corpos d'água classe 1, destinados ao abastecimento público após tratamento convencional, o limite é de 0,0001 mg/L. Já para corpos d'água classe 2, utilizados para navegação, recreação e paisagismo, o limite é de 0,5 mg/L. Isso indica que as indústrias responsáveis pelo descarte de seus efluentes precisam manter o limite da concentração fenólica abaixo da indicada para os corpos de classe 2, sendo sua

responsabilidade realizar os tratamentos adequados para isso. Já a fiscalização é responsabilidade dos órgãos ambientais competentes.

Alguns processos de tratamento de efluentes fenólicos vêm sendo estudados, como os processos de tratamento biológico e os processos oxidativos avançados (POAs). O tratamento biológico utiliza microrganismos que consomem o fenol como fonte de carbono e energia, transformando-o em produtos menos tóxicos (MA *et al.*, 2018). Os processos oxidativos avançados, como a ozonização e o Fenton, geram espécies reativas, que por sua vez reagem com o fenol, quebrando-o em produtos mais simples e são especialmente úteis para remover fenol em concentrações elevadas (DOĞAN *et al.*, 2020). Os POAs têm a capacidade de degradar eficientemente os compostos orgânicos resultantes do tratamento do fenol em produtos mais facilmente biodegradáveis. Os processos de tratamento biológico são mais delicados e podem não resistir à compostos recalcitrantes e de difícil degradação (DOĞAN *et al.*, 2020).

Os processos de ozonização e Fenton são dois exemplos de POAs, geralmente necessitando menor custo com relação aos outros e são de fácil implementação em escala industrial (ARAÚJO, 2016). Esses processos podem ser usados sem a necessidade de monitoramento diário, como ocorre com o tratamento biológico, sendo possível aplicar a solução *in loco* para tratamento de um efluente contido em um tanque, por exemplo. Nesse contexto, foram escolhidos neste estudo para o tratamento de efluente contendo fenol advindo de Unidade de Produção de Gás Natural (UPGN), cujo produto originário é uma matriz orgânica complexa. Embora a amostra avaliada tenha apresentado concentração de fenol próxima ao limite de descarte estabelecido na Resolução CONAMA 430/2011, isto é, 0,5 mg/L, é importante avaliar processos de tratamento que garantam um despejo seguro deste efluente no meio ambiente, sem necessidade de haver mão-de-obra para operação de um sistema com operação ininterrupta.

Portanto, no presente estudo, foi comparado o tratamento de um efluente resultante de uma UPGN usando os processos de ozonização e Fenton.

2. OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Investigar a eficiência da remoção de fenol presente em efluente de produção de gás natural utilizando processos de ozonização e Fenton.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a remoção de fenol, matéria orgânica e nitrogênio amoniacal do efluente da planta de processamento de gás natural pelo processo de ozonização em diferentes pHs;
- Determinar o consumo de ozônio nas diferentes condições de pH;
- Avaliar a remoção de fenol, matéria orgânica e nitrogênio amoniacal do efluente da planta de processamento de gás natural pelo processo Fenton em diferentes razões Fe²⁺:H₂O₂;
- Comparar os processos avaliados em termos de eficiência de remoção dos compostos alvo com uma análise comparativa entre os processos Fenton e ozonização no tratamento dessa água residuária industrial.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. EFLUENTE DE UNIDADE DE PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL

3.1.1. Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGN)

As indústrias de gás natural são usadas para o fornecimento de energia em todo o mundo. Nesse contexto, as Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGNs) desempenham um papel fundamental de tratamento do gás natural bruto proveniente de campos de exploração de óleo e gás. A UPGN, exemplificada na Figura 1, permite que o produto se adeque ao uso comercial e industrial, bem como a injeção em redes de transporte de gás.



Figura 1 – UPGN Cacimbas, localizada em Linhares/ES. Fonte: Petrobras (2024)

Os registros das primeiras UPGNs datam do final do século XIX e início do século XX (KHAN, 2017). Somente no século XX, essas instalações ganharam destaque com o aumento da produção e demanda de gás natural, principalmente nos Estados Unidos (HAMPER, 2006), por uma combinação de fatores econômicos, geopolíticos e tecnológicos.

A descoberta da perfuração de campos de petróleo por fratura hidráulica e perfurações horizontais contribuíram para o acesso a grandes reservatórios, antes considerados de acesso inviável, aumentando a produção de gás natural e a necessidade de instalações específicas para tratá-lo (ÁLVARES, 2013). Além disso, o entendimento do gás natural como uma fonte mais limpa e abundante, quando comparada ao uso do petróleo para produção energética, podendo ser utilizado para geração de eletricidade, transporte e aquecimento, fez com que países desenvolvidos e em desenvolvimento, como

China e Índia, adotassem essa fonte de energia para auxiliar no desenvolvimento industrial e tecnológico e no processo de urbanização (BP, 2021; IEA, 2020). Com isso, o número de UPGNs no mundo pode ser associado com o crescente desenvolvimento tecnológico e utilização cada vez maior de gás natural ao longo dos anos.

O funcionamento de uma UPGN varia de acordo com as características do produto bruto que chega até o local, mas suas etapas envolvem combinações de processos químicos e mecânicos para que o processamento do gás seja realizado (AL-MEGREN *et al.*, 2012). Inicialmente, o gás é recebido e tratado para retirada de impurezas sólidas e líquidas, sendo em seguida submetido a separações físicas e químicas para remover componentes indesejáveis, como enxofre, dióxido de carbono e gases inertes. O gás então passa por uma etapa de fracionamento para atender à necessidade do mercado local, onde é separado metano, butano e gases mais pesados, sendo finalmente purificado para que se adeque à legislação local antes de ser distribuído nas redes consumidoras (IEA, 2023).

A continuidade da criação de novas UPGNs depende diretamente da tendência global ao tratamento de óleo e gás e do mercado de transição energética. Espera-se que o gás natural faça parte desta transição e que essas unidades continuem auxiliando na produção e distribuição destes produtos, sendo fundamental que não apenas suas especificações atendam à legislação brasileira, como seu resíduo industrial esteja sempre dentro da resolução CONAMA nº 430/2011.

3.1.2. Características do Gás Natural e dos Efluentes das UPGNs

O gás natural começou a ser visualizado no mundo majoritariamente ao longo do século XX, e no Brasil teve seu crescimento principalmente com os campos do Polígono do pré-sal, em partes das bacias de Campos e Santos, onde se encontram associados ao petróleo (ÁLVARES, 2013 e BP, 2021). Apesar disso, pode-se verificar redes de tratamento de gás natural em toda a costa brasileira, como também na Amazônia, como pode ser observado na Figura 2. Na composição do gás natural predomina o gás metano (CH₄), pequenas quantidades de outros hidrocarbonetos, além do dióxido de carbono (CO₂), nitrogênio (N₂), ácido sulfídrico (H₂S) e traços de mercaptanas, e água.



Figura 2 – Infraestrutura do setor de tratamento de gás natural no Brasil em 2023. Fonte: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás (IBP)

O gás natural costuma ser um gás incolor, inodoro e insípido em estado puro e a composição do produto pode variar de acordo com legislações, campos produtores e a UPGN utilizada (BAHADORI, 2014). No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), estabelece limites de enxofre e fenol no gás tratado, tanto por conta da segurança do consumidor final, como da eficiência energética e conformidade ambiental. A regulação encarregada por determinar os valores limitantes é a Resolução ANP nº16/2015, exigindo que o gás não exceda 10 mg/Nm³ de H₂S e 20 mg/Nm³ de CO₂ total (ANP, 2015). As principais áreas com alto teor destes componentes se encontram na região sudeste do país, por isso o tratamento nestes locais é mais intensivo.

Devido à composição bruta e o tratamento do gás natural bruto, os efluentes das UPGNs podem incluir não somente água de processo, mas também compostos orgânicos voláteis, hidrocarbonetos, mercaptanas, sulfetos e fenóis em menor quantidade, além de resíduos químicos formados durante o processamento do gás (VILLEGAS *et al.*, 2018). Por isso, o efluente de uma UPGN é um efluente tóxico com característica ácida e precisa ser monitorado pelas agências reguladoras ambientais para que as empresas responsáveis mantenham os níveis de cada poluente dentro do limite da legislação vigente para o descarte seguro. A resolução ambiental CONAMA nº 430/2011 complementa a Resolução nº357/2005 e determina os limites máximos de cada parâmetro para descarte em corpos d'água, como compostos fenólicos, óleos e graxas, de forma a evitar a contaminação ambiental.

A contaminação de corpos d'água por hidrocarbonetos, compostos fenólicos e mercaptanas pode levar à degradação da qualidade de água, prejudicando tanto a fauna como a flora local, odores e risco à saúde pública. Acidentes neste tipo de indústria fazem com que as empresas e as resoluções se mantenham cada vez mais rigorosas nas práticas de gestão ambiental (VICTER *et al.*, 2023; DUARTE *et al.*, 2021). Estudos conduzidos próximos às facilidades das UPGNs mostram a necessidade de melhorar as práticas de tratamento e monitoramento deste efluente e a implementação de processos oxidativos avançados começam a ser vistos como uma estratégia para remover poluentes orgânicos e assegurar a conformidade com a legislação vigente, permitindo um tratamento *in loco* de certa quantidade de efluente armazenada (BRITTO *et al.*, 2008, VICTER *et al.*, 2023; DUARTE *et al.*, 2021).

3.1.3. Fenóis

Fenol, ou ácido carbólico, é caracterizado por ser um composto orgânico aromático no qual um anel benzênico está ligado a um grupo hidroxila. Existe uma grande variedade de compostos fenólicos derivados, como flavonoides, ácidos fenólicos e taninos, todos caracterizados pelo grupo hidroxila ligado ao anel benzênico. São diversos os tipos de fenóis conhecidos na literatura, sendo alguns exemplificados na Figura 3.



Fonte: Adaptado de Fonseca (2009)

A Figura 4 mostra que a estrutura molecular do fenol é planar devido à conjugação do anel benzênico, o que resulta em uma densidade eletrônica ao redor do anel, dando estabilidade à molécula. O ponto de fusão é de 41°C e o de ebulição de 182°C, por isso sua forma pura é líquida (DENISOV, 2009).



Figura 4 – Estrutura molecular do fenol em 3D. Fonte: Mozaik Education

O fenol é um ácido fraco com pka de 9,95 e capacidade de liberar íons hidrogênio em solução aquosa, odor característico doce e encontrado como líquido incolor ou levemente rosado. A acidez do fenol é atribuída à ressonância do anel benzênico, que estabiliza o ânion fenolato. É um solvente pouco compatível com a água, sendo a miscibilidade maior visualizada com solventes orgânicos, devido à natureza lipofílica do anel aromático (DENISOV, 2009). Graças ao grupo hidroxila, os compostos fenólicos são considerados muito reativos, participando de reações de oxidação, alquilação e acilação (KHAN *et al.*, 2019).

Inicialmente, o fenol foi utilizado na indústria farmacêutica e pode ser encontrado em produtos de higiene pessoal e alimentos, devido às suas propriedades antimicrobianas e oxidantes. Também pode ser encontrado naturalmente em frutas, vegetais e plantas, atuando como pesticidas, herbicidas, corantes, plásticos e resinas. A concentração elevada de fenol desestabiliza membranas celulares e inibe enzimas vitais, podendo também alterar expressões genéticas e há necessidade de controle de toxicidade em seres vivos e no meio ambiente (SCHLIEMANN *et al.*, 2008).

Com sua natureza lipofílica, o fenol pode vir a causar desordem na bicamada lipídica das membranas celulares, levando à desestabilização e aumento da permeabilidade, levando a danos celulares significativos e até mesmo à morte celular decorrente de perda de gradiente eletroquímico e ruptura da célula (SCHLIEMANN *et al.*, 2008). Outro estudo sugere que o fenol pode levar à formação de espécies reativas de oxigênio nas células, levando à danos oxidativos que podem ser tóxicos ao metabolismo celular (MURRAY *et al.*, 2007). O fenol também é capaz de inibir várias enzimas celulares, como de respiração celular, síntese de ATP e síntese de proteínas. A ligação do fenol a sítios ativos de enzimas interfere na sua capacidade de conectar substratos e catalisar reações química, além de afetar a estrutura tridimensional das enzimas, causando inativação enzimática irreversível (CUNHA *et al.*, 2014; FREIRE *et al.*, 2012).

Os efeitos tóxicos do fenol podem levar a danos celulares extensos e causar danos irreversíveis. Portanto, estudos visando à diminuição de emissão de efluentes com resíduos fenólicos são muito relevantes, haja vista as resoluções ambientais cada vez mais rígidas (CAVALCANTE, 2016).

3.2. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM FENOL

O aumento da poluição ambiental causado pelo despejo de efluentes contendo contaminantes tóxicos, como o fenol, tem impulsionado pesquisas na área de tratamento de rejeitos.

Os processos oxidativos avançados (POAs) usam radicais hidroxila (•OH) para oxidar contaminantes orgânicos de difícil degradação biológica em compostos mais simples, muitas vezes chegando a completar a mineralização até dióxido de carbono e água. No caso da ozonização, o gás ozônio (O₃) reage com o fenol gerando subprodutos menos tóxicos. O ozônio se decompõe em oxigênio molecular e é um processo característico por não gerar resíduos tóxicos (TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003). Já o processo Fenton utiliza peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e íons ferrosos (Fe²⁺⁾ para gerar espécies oxidantes altamente reativas, como o radical hidroxila (•OH), que se mostra efetivo na degradação do fenol. O processo Fenton é vantajoso por suas reações paralelas que retroalimentam os íons ferrosos como catalisadores da reação, até que a mineralização da matriz orgânica esteja quase completa, caso seja necessário. Em estudos utilizando o processo Fenton, foi possível alcançar uma mineralização significativa do fenol, de até 83%, indicando sua eficácia na sua degradação (BABUPONNUSAMI *et al.*, 2011). Um resumo dos principais processos oxidativos avançados pode ser observado na Figura 5.



Figura 5 – Representação simplificada dos POAs usando para mineralização da matéria orgânica. Adaptado de (BOTTREL, 2012)

Existem outros processos eficientes para a remoção do fenol, como os processos físico-químicos e biológicos, como a coagulação/floculação, na qual a redução de concentrações de fenol ocorre por meio da formação de flocos que podem ser separados

do efluente através de sedimentação ou filtração (CAVALCANTE et al, 2016). Outro processo utiliza biofilmes microbianos que se desenvolvem na superfície de partículas de carvão ativado (BAMPI, et al., 2018). Esse carvão ativado atua como um meio de suporte para o biofilme e como adsorvente para o fenol. A combinação desses processos permite a remoção de fenol da água por adsorção física no carvão ativado e degradação biológica pelo biofilme (BAMPI, et al., 2018). Embora os trabalhos não façam uma comparação direta, os processos oxidativos avançados tem eficiência destacada por promovem a oxidação do fenol, quando comparados a métodos como os biológicos. Os POAs eliminam completamente o fenol e evitam a necessidade de tratamento adicional para esse propósito, além de não dependerem de uma capacidade finita de adsorção ou requerimento de tempo para o desenvolvimento de uma microbiota que degrade esse composto. Em geral, comparado aos processos adsortivos e biológicos, os POAs são mais versáteis e eficazes em uma ampla gama de condições de efluentes com complexidade química, pois o processo é menos dependente das variáveis como pH e concentração de contaminantes do que processos como os biológicos (CAVALCANTE, 2016; BAMPI, et al., 2018; BENDER et al., 2019).

A escolha do processo mais eficiente depende da concentração inicial de fenol, da composição do efluente, disponibilidade de recursos e pessoal e nível de remoção do composto exigido (BENDER *et al.*, 2019).

3.2.1. Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) são processos de tratamento eficientes para a degradação de poluentes orgânicos persistentes em efluentes. Esses processos geram radicais hidroxila (•OH), que são altamente reativos e capazes de oxidar uma ampla gama de contaminantes. No entanto, alguns desafios acabam impedindo a utilização deste tipo de processo. Os principais desafios enfrentados pelos POAs incluem o alto custo energético e o desafio de escalabilidade dos processos para aplicações industriais. A integração dos POAs com outras tecnologias de tratamento de águas residuárias está emergindo como uma abordagem promissora para superar limitações individuais de cada processo (AGÊNCIA BRASIL, 2024; BENDER *et al.*, 2019; FREIRE, 2012).

Em Parsons (2004), são detalhados os diferentes tipos de processos oxidativos avançados e a comparação entre eles, conforme pode ser visualizado na Tabela 1. Cada POA possui suas vantagens e desafios, a escolha do processo adequado depende das características específicas do efluente a ser tratado e das condições operacionais. Em geral, são processos limpos e versáteis, adequados para a degradação de compostos orgânicos em soluções aquosas, em fases gasosas ou quando adsorvidos em matrizes sólidas (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Processo	Descrição	Mecanismo	Aplicação	Vantagem	Desafios
Ozonização	Utiliza O ₃ como agente	O ozônio reage	Eficaz na desinfecção de	Forte capacidade oxidante,	Alto custo de geração de
	oxidante. O ozônio é gerado	diretamente com os	água, remoção de cor,	ausência de resíduos tóxicos.	ozônio, sensibilidade ao pH e
	<i>in situ</i> e introduzido na água	poluentes ou se	sabor e odor, e		à presença de matéria
	para oxidar contaminantes.	decompõe para formar	degradação de		orgânica natural.
		radicais hidroxila (•OH),	compostos orgânicos		
		que são ainda mais	persistentes.		
		reativos.			
Fenton e Foto-	O processo Fenton utiliza	A reação de Fenton é	Tratamento de águas	Alta eficiência na	Necessidade de ajuste
Fenton	peróxido de hidrogênio	catalisada pelo ferro,	residuárias industriais,	mineralização de poluentes,	preciso de pH, formação de
	(H_2O_2) e íons de ferro (Fe^{2+})	decompondo o H ₂ O ₂ em	remediação de solos	relativamente baixo custo.	lodo contendo ferro.
	para gerar radicais hidroxila.	radicais hidroxila.	contaminados.		
Fotocatálise	A fotocatálise envolve a	A luz UV excita o TiO ₂ ,	Degradação de	Alta atividade oxidante,	Eficiência limitada pela
	ativação de um catalisador,	gerando pares elétron-	compostos orgânicos,	potencial para uso com luz	recombinação de elétrons e
	geralmente dióxido de titânio	buraco que reagem com	desinfecção de água.	solar.	buracos, necessidade de
	(TiO ₂), pela luz UV para	a água para formar •OH.			fontes de luz UV.
	gerar radicais hidroxila.				
Processos	Utilizam corrente elétrica	A eletrólise da água ou	Tratamento de águas	Controle preciso das	Custo de eletricidade,
Eletroquímicos	para gerar agentes oxidantes	de soluções de	residuárias urbanas e	condições de reação,	degradação dos eletrodos.
	como cloro, ozônio e radicais	eletrólitos gera •OH na	industriais, desinfecção.	potencial para integração	
	hidroxila diretamente nos	superfície dos eletrodos.		com fontes de energia	
	eletrodos.			renovável.	
Tecnologias	Utilizam descargas elétricas	O plasma frio ioniza	Tratamento de efluentes	Alta eficiência na geração de	Necessidade de
com auxílio de	para gerar uma mistura de	gases, gerando espécies	industriais, remoção de	radicais, capacidade de	equipamentos especializados,
Plasma	espécies reativas, incluindo	reativas que oxidam	compostos orgânicos	operar a baixas temperaturas.	controle complexo das
	radicais hidroxila.	poluentes em água.	voláteis.		condições de operação.

Tabela 1 – Tipos de Processos Oxidativos Avançados.

Fonte: Adaptado de Parsons (2004)

Os processos de ozonização e Fenton destacam-se entre os POAs devido às suas características particulares que os tornam atraentes em aplicações diversas. A ozonização, conforme discutido por Britto *et al.* (2008) e Assalín *et al.* (2006), é altamente eficiente em tratamentos visando o polimento de efluentes, sendo especialmente eficaz na degradação de compostos recalcitrantes quando a concentração da matéria orgânica já foi significativamente reduzida por processos anteriores ou quando é necessário um pré-tratamento anterior a um processo biológico, por exemplo.

Por outro lado, o processo Fenton, como evidenciado nas pesquisas de Adário (2014) e Zhang *et al.* (2019), é altamente eficaz na degradação de compostos orgânicos complexos e em efluentes com alta concentração da matéria orgânica devido à formação intensa de radicais hidroxila em pH ácido, o que resulta em remoções elevadas de compostos como fenol. A capacidade do processo Fenton de trabalhar em condições de alta concentração da matéria orgânica e sua compatibilidade com outros processos, como a combinação com oxidação biológica, o tornam uma escolha robusta para efluentes mais desafiadores.

Comparados a outros POAs, como fotocatálise e processos eletroquímicos, ambos os processos se destacam por sua aplicabilidade em larga escala, menores custos operacionais, e maior flexibilidade em relação a diferentes tipos de efluentes. Além disso, o processo Fenton tem a vantagem de ser simples na operação, com reagentes acessíveis (Adário, 2014; Zhang *et al.*, 2019), enquanto a ozonização, embora mais sensível às variações de pH, não gera lodo como alguns outros processos (Britto *et al.*, 2008; Assalín, Silva e Durán, 2006).

3.2.1.1. Ozonização

A descoberta do ozônio remonta ao início do século XIX. Em 1785, o químico holandês Martinus Van Marum notou pela primeira vez o cheiro peculiar associado ao ozônio durante experimentos com descargas elétricas, embora não tenha identificado a substância na época. Foi somente em 1840 que o químico alemão Christian Friedrich Schönbein identificou e nomeou o ozônio, derivado da palavra grega "ozein", que significa "cheirar". Schönbein descobriu que o ozônio podia ser produzido por descargas elétricas e observou suas propriedades oxidativas. Após a descoberta de Schönbein, o interesse pelo ozônio cresceu, e cientistas começaram a explorar suas propriedades

químicas e físicas. No final do século XIX, os primeiros geradores de ozônio foram desenvolvidos, permitindo a sua produção controlada. O ozônio foi utilizado pela primeira vez para a desinfecção de água em 1893 na cidade de Oudshoorn, na Holanda, marcando o início de suas aplicações industriais (BOCCI, 2011).

O ozônio é formado por três átomos de oxigênio em uma estrutura triangular, como pode-se observar na Figura 6. A molécula possui um ângulo de ligação de aproximadamente 117° , que confere ao ozônio suas propriedades únicas de reatividade e instabilidade. A Tabela 2 mostra algumas das principais propriedades físicas do ozônio. Em condições normais de temperatura e pressão, o ozônio é um gás incolor ou ligeiramente azulado. Sua forma gasosa é mais densa que o oxigênio molecular (O₂) e o ar, o que faz com que se acumule em áreas baixas quando liberado em ambientes fechados. Ele é moderadamente solúvel em água, com uma solubilidade maior que a do oxigênio devido à sua polaridade (WOJTOWICZ, 2000).

Propriedades	Valor
Peso molecular	48 Da
Ponto de fusão	-192,7°C
Ponto de ebulição	-110,5°C
Solubilidade (20°C em água)	0,01 M
Limite de explosão	10%

Tabela 2 – Propriedades físicas do ozônio.

Adaptado de VON SONNTAG e VON GUNTEN (2012)



Figura 6 – Estrutura de ressonância do ozônio. Fonte: Chimica-Online (2024)

A elevada reatividade do ozônio é devido à presença de um oxigênio atômico altamente reativo quando o ozônio se decompõe. O potencial de redução do ozônio é 2,07 V, comparado com 1,23 V para o oxigênio. Isso faz do ozônio um dos oxidantes mais poderosos disponíveis, capaz de oxidar substâncias que o oxigênio não consegue, como compostos organoclorados, metais pesados, e outros poluentes persistentes. Essa propriedade faz do ozônio um oxidante eficaz para uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos (BATAKLIEV, T., et al., 2014; BOCCI, 2011; WOJTOWICZ, 2000).

O ozônio é uma molécula altamente instável, com sua meia-vida na água variando de segundos a minutos, dependendo de fatores como pH, temperatura e a composição do efluente. Em meios com pH mais elevado, a decomposição do ozônio é mais rápida, podendo ter uma meia-vida de cerca de 20 minutos em pH 6 e decomposição praticamente imediata em pH acima de 10 (Dezotti, 2008). No tratamento de águas residuárias, essa rápida decomposição apresenta a vantagem de elevar os níveis de oxigênio dissolvido no efluente. No entanto, a alta reatividade do ozônio também significa que ele não pode ser armazenado, necessitando ser produzido no local de aplicação (Schneider, 2010). De maneira semelhante, sua instabilidade na fase gasosa, com um tempo de meia-vida de aproximadamente 3 segundos, também impede seu armazenamento, reforçando a necessidade de produção *in situ* (Robinson *et al.*, 2001).

Segundo Bocci (2011), as primeiras instalações de tratamento de água potável usando ozônio foram estabelecidas na França e na Alemanha, destacando sua eficácia na eliminação de patógenos e na oxidação de impurezas orgânicas. Sistemas modernos de ozonização são utilizados em uma ampla gama de aplicações industriais, desde o branqueamento de papel até a purificação de ar e o tratamento de alimentos. A inovação contínua em tecnologias de ozonização permite uma maior eficiência e controle nos processos industriais.

No processo de ozonização, o ozônio é gerado via descarga elétrica, denominado corona, aplicada em uma corrente de oxigênio gasoso ou ar. O reator possui dois eletrodos espaçados no qual é aplicada uma alta voltagem na corrente e a energia transferida dissocia as moléculas de oxigênio, que reagem formando moléculas de ozônio, como pode ser observado na Figura 7, mostrada em Dias (2019) e Tchobanoglous *et al.* (2003).



Figura 7 – Formação de ozônio por descarga elétrica. Fonte: Adaptado de TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003

Outros métodos para produção de ozônio são o método térmico, o método eletroquímico, através da eletrólise da água, a radiação química da água e o método fotoquímico (GOTTSCHALK *et al.*, 2000).

Quando em solução aquosa, o ozônio pode reagir por diferentes mecanismos, reagindo o próprio ozônio molecular de forma direta com o composto químico ou por reação indireta, por meio da decomposição do ozônio em radicais, que irão reagir com o composto, como apresentado na Figura 8.

Em pH ácido, a oxidação ocorre predominantemente por meio do ozônio molecular. Nesta condição, a reação é direta e o ozônio interage diretamente com os compostos químicos alvo. O ozônio molecular é um forte oxidante e sua reatividade é suficiente para oxidar uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos.

Em pH básico, a reação é indireta e o ozônio molecular se decompõe rapidamente, promovendo a formação de radicais hidroxila (•OH) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂). A decomposição é facilitada pela presença de íons hidroxila (OH⁻), que atuam como catalisadores. Os radicais hidroxila são altamente reativos e não seletivos, permitindo a oxidação eficiente de compostos orgânicos complexos (RICE, 1996).



Fonte: adaptado de RICE (1996)

As reações diretas do ozônio com compostos químicos incluem reações de ciclo de adição, reações eletrofílicas e reações nucleofílicas.

Por meio do ciclo de adição, o ozônio reage com compostos insaturados, como alquenos, através de uma adição 1,3-dipolar, formando um molozonídeo intermediário que rapidamente se rearranja para formar ozonídeos. Em solução aquosa, esses ozonídeos se decompõem em aldeídos, cetonas e peróxido de hidrogênio.

Na reação eletrofílica, o ozônio age como um agente eletrofílico forte, reagindo com compostos com alta densidade eletrônica, como compostos aromáticos, aminas e compostos de enxofre. Nos compostos aromáticos, a presença de grupos doadores de elétrons, como -OH e -NH₂, facilita a substituição eletrofílica. A reação com o ozônio resulta na oxidação dos anéis aromáticos e a formação de produtos oxidados complexos (STAEHELIN e HOIGNÉ, 1985).

Já na reação nucleofílica, o ozônio também pode reagir com compostos nucleofílicos que possuem escassez de elétrons. Este tipo de reação ocorre com frequência em compostos contendo grupos funcionais como -COOH e -NO₂, resultando na oxidação desses compostos (STAEHELIN e HOIGNÉ, 1985).

As reações indiretas do ozônio envolvem a decomposição do ozônio molecular em radicais livres, que são altamente reativos e responsáveis pela oxidação de contaminantes. Este processo ocorre em três etapas principais: iniciação, propagação e finalização. Durante a iniciação radicalar, na presença de íons OH^- , o ozônio se decompõe formando ânion superóxido (O_2^-) e radical hidroperoxila (HO_2^{\bullet}). Estes radicais estão em equilíbrio ácido-base, influenciando a concentração de radicais livres disponíveis para a oxidação. Então, na propagação, o radical O_2^- pode ser protonado formando o radical ozônio ($\bullet O_3^-$), que se decompõe em radicais hidroxila ($\bullet OH$). Os radicais hidroxila então reagem com compostos orgânicos, formando radicais orgânicos e promovem a degradação dos poluentes. A presença de oxigênio (O_2) gera radicais peroxila (ROO \bullet), que continuam a oxidação. Por fim, na etapa de finalização, a reação dos radicais $\bullet OH$ com compostos orgânicos e inorgânicos resulta na formação de radicais secundários que não regeneram a HO₂ \bullet ou a O₂⁻, encerrando a cadeia reacional. Isso inclui a oxidação completa dos compostos alvo e a formação de produtos estáveis (RICE, 1996; STAEHELIN e HOIGNÉ, 1985).

Os mecanismos de ozonização direta e indireta podem ser complementares e juntos, assegurando a degradação completa dos compostos. A compreensão detalhada dessas reações, seus intermediários e a influência das condições operacionais são fundamentais para otimizar o processo de tratamento de efluentes fenólicos, garantindo eficiência máxima e minimizando a formação de subprodutos tóxicos (LÓPEZ, 2000).

No tratamento de água, o ozônio é usado para remover contaminantes orgânicos e desinfetar a água. A aplicação do ozônio no tratamento de água é vantajosa devido à sua alta reatividade e capacidade de oxidar uma ampla gama de poluentes. Apesar das vantagens, a ozonização apresenta desafios. A formação de subprodutos é uma preocupação, especialmente em aplicações industriais. Além disso, a variabilidade das condições ambientais pode afetar a eficiência do processo (BATAKLIEV *et al.*, 2014).

A ozonização de compostos químicos é um processo complexo influenciado por diversos parâmetros físico-químicos. A otimização das condições de pH, temperatura, concentração de ozônio, tempo de contato e outros fatores é essencial para maximizar a eficiência do tratamento. A compreensão detalhada desses parâmetros permite desenvolver estratégias de tratamento mais eficazes e sustentáveis. Detalhes estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Influênci	a de parâmetros no	o processo de ozonização.
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

Parâmetro	Funcionamento
рН	pH Ácido: A decomposição do ozônio é mais lenta, favorecendo a oxidação direta dos compostos fenólicos pelo ozônio molecular. Isso resulta em uma taxa de reação mais lenta, mas é vantajoso para a oxidação seletiva de determinados compostos; pH Neutro a Levemente Ácido: Favorece a formação de radicais hidroxila (•OH), que são altamente reativos. A presença desses radicais acelera a degradação dos compostos fenólicos, aumentando a eficiência do processo de ozonização; pH Básico: A taxa de decomposição do ozônio aumenta, levando à rápida formação de radicais hidroxila. No entanto, espécies reativas
	como ânions hidroxila (OH-) competem com os compostos fenólicos pelos radicais, o que pode reduzir a eficiência do processo.
Volume de efluente	A volume de efluente a ser tratado influencia diretamente a dosagem de ozônio necessária. Maiores volumes exigem sistemas de geração de ozônio mais potentes e um maior tempo de contato para assegurar a degradação completa dos compostos fenólicos. Garantir uma distribuição uniforme do ozônio no efluente é essencial para maximizar a eficiência da reação.
Cinética da reação	A reação segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, para a qual a taxa de degradação é proporcional à concentração de ozônio disponível.
Temperatura	Baixas temperaturas reduzem a decomposição do ozônio, prolongando seu tempo de vida na solução e permitindo uma oxidação mais eficiente dos compostos fenólicos. Temperaturas mais altas aceleram a formação de radicais hidroxila, aumentando a taxa de reação. No entanto, temperaturas muito elevadas podem volatilizar compostos fenólicos, reduzindo a eficiência do processo.
Concentração de ozônio	A concentração de ozônio é um dos fatores mais críticos. Concentrações mais altas de ozônio aumentam a taxa de oxidação, mas também podem levar a uma maior formação de subprodutos.
Tempo de contato	Um maior tempo de contato entre o ozônio e os compostos fenólicos permite uma degradação mais completa. Sistemas de difusão eficientes são essenciais para maximizar o contato e a transferência de massa.

Fonte: Adaptado de Spencer (1984), Dewill et al. (2020) e Masschelein (1982)

A influência da temperatura pode ser percebida pela Figura 9, indicando que quanto menor a temperatura, maior a solubilidade e concentração de moléculas de O_3 na água.



Figura 9 – Solubilidade de O₃ **e O**₂ **em água.** Fonte: VON SONNTAG e VON GUNTEN (2012)

Em temperaturas mais altas, a decomposição do ozônio é acelerada, aumentando a formação de radicais hidroxila. No entanto, temperaturas muito elevadas podem promover a volatilização de certos compostos orgânicos, reduzindo a eficácia do tratamento. Em contrapartida, temperaturas mais baixas podem retardar a decomposição do ozônio, prolongando seu tempo de vida na solução e permitindo uma oxidação mais eficiente de alguns compostos (RICE, 1996).

A presença de compostos como íons carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^{-}) , bem como álcoois como o t-butanol, pode retardar a degradação de poluentes. Esses compostos atuam como inibidores na reação, reagindo com os radicais hidroxila (•OH), formando espécies menos reativas e, assim, diminuindo a eficácia da ozonização (STAEHELIN e HOIGNÉ, 1985).

A eficácia do processo de ozonização é maximizada quando a temperatura, pH e composição do meio são controlados. A composição do meio deve ser conhecida para

minimizar a presença de inibidores de radicais livres, enquanto a temperatura e o pH devem ser ajustados para otimizar a reação de ozonização.

3.2.1.1.1. Degradação de fenol por ozonização

A ozonização tem se mostrado um processo eficaz para a remoção de fenol de efluentes industriais devido à alta reatividade do ozônio em solução aquosa. Britto *et al.* (2008) destacam que o ozônio, ao ser dissolvido na água, pode reagir diretamente com compostos fenólicos ou se decompor em radicais hidroxila altamente reativos. Esses radicais têm uma elevada capacidade de atacar o anel aromático do fenol, promovendo sua degradação em compostos mais simples e menos tóxicos. Nesse estudo, a eficiência da ozonização foi avaliada em diferentes condições, evidenciando que, em ambientes neutros a ligeiramente ácidos, a formação de radicais hidroxila é maximizada, levando a uma maior degradação dos compostos fenólicos. Essa observação é consistente com a teoria de que a ozonização é mais eficaz em pH próximo à neutralidade devido à maior estabilidade do ozônio e à sua capacidade de gerar radicais reativos (BRITTO *et al.*, 2008).

A eficiência da ozonização em diferentes pHs foi também explorada por Britto *et al.* (2008) e De Souza (2009). Nesses estudos, foi avaliada a remoção de compostos fenólicos de efluentes petroquímicos utilizando a ozonização em condições variáveis de pH.

Os resultados demonstraram que o processo de ozonização é mais eficiente em pHs ligeiramente ácidos (em torno de 5 a 6), onde a taxa de degradação de fenol foi significativamente maior comparada a pHs mais alcalinos ou fortemente ácidos. Essa eficiência aumentada pode ser atribuída a maior formação de radicais hidroxila nestas condições, que são mais efetivos na oxidação de compostos fenólicos complexos. Além disso, o estudo destacou que a eficiência da remoção de demanda química de oxigênio (DQO) também variou com o pH, sugerindo que a ozonização não apenas decompõe fenol, mas também reduz significativamente a concentração da matéria orgânica do efluente (DE SOUZA, 2009).

Na pesquisa de Britto *et al.* (2008), foi investigada a eficiência da ozonização no tratamento de um efluente industrial contendo compostos fenólicos. O efluente possuía inicialmente uma concentração de fenol de 200 mg/L, uma DQO de 1200 mg/L, e uma concentração de nitrogênio amoniacal de 150 mg/L. A DQO inicial do efluente era elevada devido à presença de compostos orgânicos complexos, característicos de

efluentes industriais. A ozonização foi avaliada como uma alternativa para a remoção de compostos fenólicos em efluentes industriais, focando nos efeitos do pH na eficiência do processo. Os resultados indicaram que a ozonização em pH neutro foi a mais eficaz para a remoção de fenol, alcançando taxas de remoção de até 80%. Em pH ácido (próximo de 3), a remoção de fenol também foi significativa, porém ligeiramente inferior à obtida em pH neutro, devido à menor formação de radicais hidroxila. Em relação à DQO, a ozonização em pH neutro resultou em uma redução significativa, com a DQO diminuindo em cerca de 60%, evidenciando a degradação efetiva dos compostos orgânicos presentes. No que diz respeito ao nitrogênio amoniacal, o tratamento foi mais eficiente em pH neutro e ácido, com reduções próximas a 50% da concentração inicial. Por outro lado, em pH básico, a eficiência da ozonização foi consideravelmente menor, resultando em uma redução mais limitada da DQO e de nitrogênio amoniacal (Britto *et al.*, 2008).

Na pesquisa de De Souza (2009), foi investigada a remoção de compostos fenólicos de efluentes petroquímicos utilizando tratamentos sequenciais e simultâneos de ozonização e adsorção. O efluente petroquímico estudado apresentava inicialmente uma concentração de fenol de 180 mg/L, uma DQO de 1000 mg/L, e uma concentração de nitrogênio amoniacal de 120 mg/L. Esses valores indicam um efluente com alta concentração da matéria orgânica e contaminantes persistentes, característicos de processos petroquímicos. Nos tratamentos envolvendo ozonização, a eficiência foi diretamente influenciada pelo pH. Em pH neutro, a remoção de fenol atingiu cerca de 85%, enquanto a DQO foi reduzida em aproximadamente 50%. Em relação ao nitrogênio amoniacal, a eficiência de remoção foi de cerca de 55% quando o tratamento foi conduzido em pH neutro. Por outro lado, a ozonização em pH ácido apresentou uma remoção ligeiramente menor de fenol, mas ainda significativa, enquanto em pH básico, a eficiência de remoção de todos os parâmetros (fenol, DQO e nitrogênio amoniacal) foi reduzida.

Outro aspecto relevante da ozonização para a remoção de fenol é a influência da presença de íons na eficiência do processo, como avaliado por Assalín *et al.* (2006). No estudo realizado por esses pesquisadores, foi comparada a ozonização convencional com a ozonização catalítica utilizando íons metálicos como Mn(II) e Cu(II), tendo sido observado que a presença de cálcio influenciou a remoção de DQO de maneira significativa. O cálcio pode agir como um estabilizante para o ozônio em solução, reduzindo a taxa de decomposição do ozônio e prolongando sua reatividade. Como resultado, a eficiência de remoção de DQO aumentou na presença de cálcio, sugerindo

que a interação entre ozônio, íons metálicos, e compostos orgânicos no efluente pode ser empregada na otimização para a remoção de poluentes.

No estudo realizado por Assalín *et al.* (2006), os experimentos foram conduzidos com uma concentração inicial de 100 mg/L de fenol, variando o pH da solução para investigar a influência do meio na eficiência do processo. A ozonização conseguiu remover cerca de 60% do fenol após 60 minutos de reação, chegando a cerca de 40 mg/L de fenol residual, enquanto a ozonização catalítica mostrou-se mais eficiente, alcançando uma remoção de até 90% com a adição de Cu²⁺ e 80% com Mn²⁺. Além da remoção de fenol, os pesquisadores também observaram a diminuição da DQO. No processo de ozonização, a redução da DQO foi limitada, indicando que apenas uma parte dos compostos orgânicos foi oxidada. Em contraste, a ozonização catalítica não apenas aumentou a taxa de degradação do fenol, mas também resultou em uma maior redução da DQO, evidenciando a eficácia do processo na redução da DQO presente no efluente. Esses resultados sugerem que a ozonização catalítica é uma estratégia mais eficaz para a degradação de compostos orgânicos recalcitrantes em comparação à ozonização convencional.

Esses estudos destacam a versatilidade e a eficácia do processo de ozonização na remoção de fenol de efluentes com alto teor de DQO, enfatizando a importância das condições de operação, como o pH e a presença de íons específicos, na otimização do processo. Os resultados sugerem que ajustes finos nessas condições podem levar a uma remoção mais completa e eficiente de compostos fenólicos, contribuindo significativamente para a redução da carga poluente de efluentes industriais (BRITTO *et al.*, 2008; DE SOUZA, 2009; ASSALÍN, SILVA E DURÁN, 2006).

Apesar dos estudos disponíveis sobre a remoção de fenol por ozonização, ainda há uma escassez de pesquisas que investiguem especificamente a remoção de efluentes fenólicos reais com alta DQO, como os provenientes de unidades de processamento de gás natural e de indústrias petroquímicas. A maioria dos trabalhos encontrados concentrase em soluções sintéticas ou em condições controladas, o que limita a compreensão das variáveis operacionais e dos desafios associados ao tratamento de efluentes complexos. Além disso, muitas pesquisas combinam a ozonização com outros métodos de tratamento, o que dificulta a avaliação isolada da eficácia da ozonização para esse tipo de aplicação. Portanto, há uma necessidade evidente de estudos que foquem exclusivamente na aplicação da ozonização para a remoção de fenol em efluentes com alta concentração da
matéria orgânica, permitindo uma avaliação mais precisa das condições de operação e das possíveis otimizações do processo.

3.2.1.2. Processo Fenton

O processo Fenton é um processo oxidativo avançado no qual íons ferrosos (Fe²⁺) reagem com o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para gerar os radicais hidroxila responsáveis por degradar os poluentes desejados. A descoberta do processo ocorreu com Henry John Horstman Fenton, químico britânico especializado em química orgânica. Fenton se formou no University College London e trabalhou em várias instituições acadêmicas ao longo de sua carreira, contribuindo para o avanço do conhecimento científico em sua época (BARBUSIŃSKI, 2009).

Segundo BARBUSIŃSKI (2009), a descoberta do reagente Fenton ocorreu em 1894, durante estudos de Fenton sobre a oxidação dos ácidos tartárico e cítrico na presença de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos. Ele observou que a combinação de H_2O_2 com Fe²⁺ resultava em uma reação altamente eficaz que poderia decompor compostos orgânicos. O íon ferroso (Fe²⁺) catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para formar radicais hidroxila (•OH), que são espécies altamente reativas. Esses radicais hidroxila têm um potencial de oxidação elevado, o que os torna capazes de oxidar e decompor uma ampla variedade de compostos orgânicos presentes em águas residuárias (BABUPONNUSAMI *et al.*, 2014). Esta observação foi a base para o desenvolvimento do que hoje conhecemos como o processo Fenton.

Apesar de sua eficácia, o processo Fenton tem algumas limitações, como a faixa de pH restrita entre 3 e 4 e a geração de resíduos sólidos (lodo) devido ao uso de íons ferrosos como catalisador. Além disso, a regeneração dos íons Fe^{2+} é um fator importante para manter a reação continuamente (Martins *et al.*, 2011).

A reação principal do processo Fenton pode ser descrita pela Reação 1.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^-$$
(1)

O processo Fenton foi aperfeiçoado para minimizar problemas encontrados no processo tradicional, dando origem aos processos Fenton modificados, apresentados na Tabela 4. Os mais conhecidos são o processo Fenton tradicional e o processo Foto-fenton, cuja distinção é apresentada na Figura 10.

Processo	Funcionamento	
Fenton heterogêneo	Utiliza catalisadores sólidos em vez de íons ferrosos	
	solúveis, facilitando a separação e a recuperação do	
	catalisador, além de ampliar a faixa de pH	
	operacional.	
Foto-Fenton	Combina a luz UV ou solar com o processo Fenton	
	para aumentar a geração de radicais •OH e melhorar	
	a taxa de degradação dos poluentes.	
Eletro-Fenton	Usa uma corrente elétrica para regenerar os íons	
	Fe ²⁺ , mantendo a reação ativa sem a necessidade de	
	adicionar continuamente agentes ferrosos.	
Sono-Fenton	Utiliza a energia ultrassônica para melhorar a	
	eficiência da degradação, promovendo a formação	
	de radicais •OH e aumentando a interação entre os	
	reagentes.	
Fenton modificado com	Emprega complexos de ferro em vez de íons	
complexos de ferro	ferrosos simples para aumentar a estabilidade e	
	eficiência catalítica do processo.	

Tabela 4 – Processos Fenton modificados.

Fonte: Adaptado de BABUPONNUSAMI et al. (2014)



Figura 10 – Imagem esquemática entre os processos a) Fenton e b) Foto-fenton. Fonte: Adaptada de BULE MOŽAR *et al.* (2024)

Uma das reações fundamentais do processo Fenton é a oxidação direta de compostos orgânicos pelo peróxido de hidrogênio. Nesta reação, o H_2O_2 atua como

agente oxidante, convertendo os compostos orgânicos em produtos oxidados. Esta reação pode ser representada pela Reação 2.

$$R-H+H_2O_2 \rightarrow R-OH+H_2O \tag{2}$$

Esta reação é menos eficiente que a oxidação mediada por radicais hidroxila, mas ainda contribui para a degradação de poluentes no processo Fenton (PARSONS, 2005).

Haber e Willstätter (1931) mostraram todas as etapas reacionais de um processo Fenton, apresentadas nas Reações 3 a 8.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^-$$
(3)

$$\bullet OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2\bullet + H_2O \tag{4}$$

$$Fe^{2+} + \bullet OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-}$$
 (5)

$$Fe^{3+} + HO_2 \bullet \longrightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$$
(6)

$$\bullet OH + \bullet OH \to H_2 O_2 \tag{7}$$

Poluente orgânico +
$$\bullet$$
OH \rightarrow Produtos degradados (8)

No processo tradicional, algumas pesquisas (NOGUEIRA *et al.*, 2007; MOTA, 2010; MARTINS, 2011; PONTES *et al.*, 2010) buscaram entender a cinética reacional por trás do processo Fenton para a degradação do fenol. Pontes *et al.* (2010) propuseram um modelo que considera a geração e o consumo de radicais hidroxila (•OH), a principal espécie oxidante, e as interações entre o fenol e outros intermediários reativos.

O processo Fenton que inclui a regeneração dos íons ferrosos é chamado de Fenton-like, com cinética de redução do ferro Fe^{3+} ocorrendo mais lentamente que a oxidação do íon Fe^{2+} . No entanto, é ele o principal responsável por manter a continuidade do processo, regenerando os íons ferrosos.

Além dos radicais hidroxila (•OH), outros radicais podem ser gerados, contribuindo para a degradação dos compostos orgânicos. Estudos de Ferro *et al.* (2015) e Nogueira *et al.* (2007) sugerem a formação de espécies reativas, como o íon ferril (FeO₂⁺) e o perferril-oxigênio (FeO₃⁺) durante o processo Fenton. Esses radicais têm potencial de oxidação ainda maior que os radicais hidroxila e podem participar da oxidação de compostos orgânicos complexos.

Conforme a Reação 9, os íons ferril são formados pela reação do Fe²⁺ com H₂O₂ e pode oxidar compostos orgânicos de maneira altamente eficiente.

$$\operatorname{Fe}^{2+} + \operatorname{H}_2 \mathcal{O}_2 \longrightarrow \operatorname{FeO}_2^+ + H_2 \mathcal{O}$$

$$\tag{9}$$

Já os íons perferril-oxigênio estão presentes em condições específicas (em pH ácido e na presença de altas concentrações de Fe²⁺ e H₂O₂), podendo atuar na oxidação de compostos que não são facilmente degradados por outros radicais.

A presença desses radicais superiores no processo Fenton aumentam a eficiência da degradação de compostos recalcitrantes (BOSSMANN *et al.*, 1998). De acordo com Assalín *et al.* (2006), esses íons são formados durante a decomposição de H₂O₂ em ambientes ácidos, quando há uma alta concentração de íons ferrosos (Fe²⁺). A geração do íon perferril-oxigênio ocorre principalmente em pH ácido, tipicamente em torno de 2,5 a 3,5, condições que favorecem a formação de radicais hidroxila (•OH) e de outras espécies reativas como o FeO²⁺.

O íon perferril-oxigênio é conhecido por sua capacidade de oxidar compostos orgânicos recalcitrantes, incluindo moléculas complexas que são mais resistentes à degradação apenas pelos radicais hidroxila. Em condições em que há uma alta concentração de compostos orgânicos e presença de íons metálicos, como em estudos de remoção de fenol discutidos por Zhang *et al.* (2019), a geração do íon perferril pode auxiliar na oxidação de contaminantes, complementando a ação dos radicais hidroxila. As reações podem ser observadas na Figura 11.

A concentração de H_2O_2 e Fe^{2+} deve ser otimizada para evitar a formação excessiva de espécies reativas que possam causar reações colaterais indesejadas, como a formação de superóxidos, que não contribui para a oxidação de poluentes (PAPOUTSAKIS *et al.*, 2016).



Figura 11 – Mecanismo reacional entre o peróxido de hidrogênio e íons ferrosos. Fonte: (KREMER *et al.*,1999)

Fischbacher *et al.* (2017) observaram empiricamente que proporções muito altas de H₂O₂ podem levar à auto decomposição do peróxido diretamente em oxigênio e água, enquanto proporções muito baixas podem não fornecer radicais suficientes para a degradação efetiva dos poluentes. A proporção ótima identificada foi de aproximadamente 10:1 (H₂O₂:Fe²⁺), balanceando a produção máxima de •OH com a minimização e desperdício de reagentes. Uma concentração muito alta de H₂O₂ pode também levar à formação de radicais peroxila (HO₂•), que são menos reativos, enquanto uma concentração inadequada de Fe²⁺ pode limitar a geração de •OH (AZIZI *et al.*, 2017).

A elevação de temperatura pode ser um aliado no processo Fenton por gerar um aumento significativo na quantidade de radicais hidroxila presentes no meio. Isso se dá porque a reação Fenton é exotérmica, sendo recomendada a sua realização entre 20 e 40°C para que a eficiência da oxidação dos compostos carbônicos não seja reduzida. Este efeito pode ser atribuído à maior decomposição térmica do H₂O₂ e à aceleração da regeneração dos íons Fe²⁺. Temperaturas acima de 50°C mostraram uma rápida decomposição térmica do H₂O₂ diretamente em oxigênio e água (GRACIANO *et al.*, 2012; MORAVIA, 2010; ROINE, 2006).

A relação de decomposição térmica entre os íons ferrosos e o radical hidroxila seguiu uma tendência exponencial em ambos os estudos. Zazo *et al.* (2011) relataram que a degradação do fenol foi significativamente mais rápida a temperaturas mais elevadas. À uma temperatura de 80°C, a taxa de degradação do fenol foi aproximadamente três vezes maior do que a 20°C. Esse aumento na eficiência foi atribuído ao aumento na energia cinética das moléculas, o que favoreceu a frequência e a energia das colisões reativas. Kang *et al.* (2000) complementaram essa análise ao mostrar que, com o aumento da temperatura, a energia de ativação das reações foi reduzida, indicando que as barreiras energéticas para a formação de produtos intermediários e finais foram superadas mais facilmente em temperaturas elevadas, tornando o processo Fenton mais eficiente sob essas condições.

O pH também precisa ser controlado para o sucesso do processo, visto que o rendimento de •OH é altamente dependente do pH, com máxima eficiência observada em torno de pH 3. A produção de radicais •OH diminui significativamente em pH mais elevado devido à formação de espécies férricas menos reativas e à decomposição do H₂O₂ em oxigênio e água sem a formação de •OH (FISCHBACHER *et al.*, 2017). Kang *et al.* (2000) corroboram esta descoberta e verificaram que em pH mais elevado ocorre a

precipitação de hidróxidos de ferro (Fe(OH)₃) e reduz a disponibilidade de íons Fe²⁺, diminuindo a eficiência do processo.

Outros desafios relacionados à precipitação de íons férricos (Fe³⁺) em forma de hidróxidos de ferro (Fe(OH)₃) em pH neutro ou básico, são a formação de lodo e problemas de disposição do lodo. A reutilização do ferro como catalisador também é limitada devido à sua conversão em formas menos reativas durante o processo (AZIZI *et al.*, 2017).

A quantidade de matéria orgânica presente no efluente é outro parâmetro que deve ser observado. A quantidade de carbono orgânico total (COT) no efluente é uma medida direta da carga de poluentes orgânicos. Ela determina a quantidade de radicais necessários para alcançar uma degradação eficaz. Se a quantidade de matéria orgânica for alta, mais radicais hidroxila serão necessários, o que exige uma maior quantidade de H2O2 e Fe2+ para manter a eficácia do processo. Afzal et al. (2018) estudaram a remoção de poluentes orgânicos da água produzida utilizando oxidação por Fenton. Eles observaram que a eficiência do processo foi diretamente relacionada à concentração de matéria orgânica. Em seus experimentos, foi observado que um aumento na concentração de matéria orgânica (3200 mg/L de DQO e 891mg/L de COT) exigia uma maior dosagem de H2O2 e Fe²⁺ (proporção de 1:5 Fe²⁺:H₂O₂ com 600 mg/L de íons ferrosos) para alcançar a mesma eficiência de remoção. Em experimentos realizados com diferentes concentrações de H₂O₂, Fe²⁺ e COT foi observado que a eficiência de remoção dos poluentes orgânicos aumentou com a dosagem otimizada de H₂O₂ e Fe²⁺ em função do COT. A relação Fe²⁺/H₂O₂ foi ajustada para diferentes níveis de COT, demonstrando que a proporção ideal em função da quantidade de matéria orgânica da água residuária é fundamental para a eficácia do processo. Gui et al. (2019) investigaram a coativação de peróxido de hidrogênio utilizando carbono pirolítico e magnetita para a oxidação sustentável de poluentes orgânicos. Eles destacaram que a presença de altos níveis de matéria orgânica pode exigir ajustes na proporção de reagentes para evitar a decomposição ineficiente de H₂O₂ e garantir uma geração contínua de radicais hidroxila.

Assim, no processo Fenton, a concentração de H₂O₂ e Fe²⁺ devem ser ajustados com base na concentração de matéria orgânica para ser ter uma elevada eficiência do processo, o que também proporciona a otimização do processo para diferentes efluentes (GUI *et al.*, 2019; AFZAL *et al.*, 2018; CORDEIRO *et al.*, 2018).

O processo Fenton possui alguns atrativos, como o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e o ferro, que são relativamente de baixo custo em comparação com outros processos de tratamento de efluentes. O ferro, um dos principais componentes do processo Fenton, é um elemento abundante na crosta terrestre, presente em diversas formas minerais. Essa abundância facilita a obtenção e utilização do ferro em larga escala, tornando o processo economicamente viável (NEYENS e BAEYENS, 2003). A disponibilidade do ferro em várias formas minerais reduz os custos associados à aquisição do catalisador, tornando o processo Fenton uma escolha atraente para a oxidação avançada de efluentes. Já o peróxido de hidrogênio é um oxidante potente e acessível, amplamente utilizado em várias indústrias. Essa acessibilidade e baixo custo dos reagentes são fatores cruciais que contribuem para a popularidade do processo Fenton em aplicações industriais (NEYENS e BAEYENS, 2003).

Apesar desses atrativos, manter o pH em 3, condição ótima de trabalho, exige a adição de ácidos, o que pode aumentar os custos de operação. Além disso, após o tratamento, é necessário neutralizar o pH do efluente antes de seu descarte, o que implica em custos adicionais com reagentes alcalinos. Essas etapas adicionais de ajuste de pH podem tornar o processo menos atrativo do ponto de vista econômico e operacional (MORAVIA *et al.*, 2011). Outra desvantagem do processo Fenton é a geração de lodo concentrado em ferro como subproduto da reação. O lodo gerado precisa ser tratado e descartado adequadamente, o que pode aumentar os custos operacionais e logísticos. O manejo e a disposição do lodo férrico são questões ambientais e econômicas que precisam ser consideradas ao implementar o processo Fenton em larga escala (MORAVIA *et al.*, 2010).

Portanto, a compreensão detalhada dos mecanismos reacionais e o controle preciso das condições operacionais são essenciais para maximizar os benefícios do processo Fenton e minimizar suas desvantagens.

3.2.1.2.1. Degradação de fenol por processo Fenton

A degradação do fenol por processo Fenton pode ocorrer por meio de algumas etapas, apresentadas na Figura 12, como a oxidação, clivagem da ligação C-C e a transferência de hidrogênio.

Na degradação de fenol pelo processo Fenton, a presença de íons como carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^{-}) pode inibir a reação, pois esses íons reagem com os radicais hidroxila, reduzindo a disponibilidade de radicais hidroxila na oxidação de poluentes. Além disso, compostos como álcoois podem agir como capturadores de

radicais, competindo com o fenol pelo radical •OH (SIEDLECKA e STEPNOWSKI, 2005).



Figura 12 – Mecanismo de degradação do Fenol por oxidação Fenton com etapas reacionais incluindo oxidação (1), clivagem da ligação C-C (2) e transferência de hidrogênio (3). Fonte: Adaptado de AZIZI *et al.* (2017).

Utilizando concentração fenólica de 100 mg/L em pH 3 e variando os íons ferrosos e hidroxila, Pontes *et al.* (2010), determinaram 4 reações principais para o processo Fenton, apresentadas nas Reações 10 a 14.

• Geração de Radicais Hidroxila:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^-$$
(10)

• Regeneração de Íons Ferrosos:

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + \bullet OOH + H^+$$
(11)

• Degradação do Fenol por Radicais Hidroxila:

$$C_6H_5OH + \bullet OH \rightarrow Intermediários$$
 (12)

Reações Adicionais dos Intermediários:

Intermediários + •OH
$$\rightarrow$$
 CO₂ + H₂O (13)

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \to FeO_3^+ + H_2O$$
 (14)

No estudo de Pontes *et al.* (2010), foi obtida uma rápida diminuição na concentração de fenol nos primeiros 30 minutos, seguida por uma taxa de degradação mais lenta. Isso mostra como a degradação fenólica ocorre rapidamente no processo Fenton. As simulações realizadas neste estudo indicaram que o aumento da concentração de H₂O₂ aumentou a degradação do fenol até um ponto ótimo. Após isso, o excesso de H₂O₂ atuou como um sequestrador de radicais •OH, reduzindo a eficiência da degradação. Da mesma forma, a concentração de Fe²⁺ influenciou a taxa de geração de radicais •OH, com a degradação ótima do fenol observada em uma proporção molar de Fe²⁺:H₂O₂ de aproximadamente 1:20. Isso corrobora a importância de encontrar uma quantidade ótima de H₂O₂ e Fe²⁺, além da razão entre eles, para que o processo Fenton seja o mais eficiente possível.

De acordo com Du *et al.* (2006), a degradação do fenol por processo Fenton forma intermediários como radicais fenóxila ($C_6H_5O_{\bullet}$) e outros produtos oxidados. Esses intermediários podem reagir ainda mais, resultando em compostos como catecol, hidroquinona e benzoquinona, que são oxidados posteriormente até a mineralização completa em CO₂ e H₂O. Esses produtos intermediários são produtos parciais de oxidação e podem servir como indicadores da eficiência do processo Fenton. A formação desses intermediários é um passo crucial que precede a mineralização completa dos compostos orgânicos.

O processo Fenton é eficaz na degradação de fenóis, mas enfrenta desafios relacionados ao controle do pH, presença de inibidores e estabilidade do catalisador. A necessidade de um pH ácido limita a aplicabilidade do processo a uma ampla gama de efluentes. A presença de íons como carbonato (CO₃²⁻) e bicarbonato (HCO₃⁻) pode inibir a reação, pois esses íons reagem com os radicais hidroxila, reduzindo a disponibilidade de radicais hidroxila na oxidação do fenol. Além disso, compostos como álcoois podem agir como capturadores de radicais, competindo com o fenol pelo radical •OH. A otimização das condições de operação, como a concentração de reagentes e temperatura, é crucial para maximizar a eficácia do processo Fenton (SIEDLECKA e STEPNOWSKI, 2005).

A presença de grupos hidroxila aumenta a solubilidade de compostos fenólicos em água, devido à capacidade desses grupos de formar ligações de pontes de hidrogênio com moléculas de água, o que intensifica a interação dos fenóis com o solvente aquoso. No entanto, essa maior solubilidade não implica necessariamente em maior facilidade de degradação. Na verdade, os grupos hidroxila ligados ao anel aromático podem participar de ligações de hidrogênio intramoleculares e a estabilização por ressonância, tornando o anel aromático mais estável e menos reativo a processos de degradação oxidativa, como o processo Fenton. Além disso, os compostos fenólicos podem initeragir com íons metálicos, como o ferro (Fe³⁺), formando complexos que podem inibir ou alterar a eficiência catalítica do processo Fenton. Essas interações podem diminuir a disponibilidade de íons Fe³⁺ livre, reduzindo a geração de radicais hidroxila (•OH), que são cruciais para a degradação oxidativa de poluentes orgânicos (DU *et al.*, 2006).

No estudo de Adário (2014), que investigou o uso do processo Fenton homogêneo para o tratamento de efluentes gerados em cabines de pintura da indústria moveleira, foi destacada a importância de conhecer a relação C:Fe²⁺: H₂O₂ para otimizar a remoção de poluentes orgânicos, como o fenol. O efluente inicial apresentava uma concentração significativa de matéria orgânica, com aproximadamente 400 mg/L de carbono total. Os autores encontraram uma razão ideal entre o carbono presente no efluente, o ferro (Fe²⁺) e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) de aproximadamente 1:3:10. Essa relação foi fundamental para maximizar a geração de radicais hidroxila (•OH) e promover a degradação eficaz do fenol. O estudo demonstrou uma remoção de fenol superior a 90%, comprovando que a otimização dos reagentes com base na carga de carbono é crucial para a eficiência do processo Fenton no tratamento de efluentes com alta concentração de matéria orgânica.

No estudo de Zhang *et al.* (2022), também foi investigado o impacto da razão molar entre carbono e ferro (C/Fe) na produção de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e radicais hidroxila (•OH) em sistemas contendo Fe (II) e ácidos húmicos. Os resultados mostraram que a razão molar C/Fe de 1:10 foi a mais eficiente, alcançando uma remoção de fenol de 85%. Para essa razão, foi utilizado um excesso de H₂O₂, com uma dosagem de 10 mM, o que promoveu uma produção ideal de radicais •OH necessários para a degradação do fenol. A pesquisa indicou que, ao manter a razão molar C/Fe em 1:10, o sistema consegue gerar uma quantidade suficiente de radicais •OH para oxidar eficazmente os compostos fenólicos presentes, enquanto evita a competição excessiva entre os compostos de carbono e o ferro pelos radicais formados. Esse ajuste fino é crucial para maximizar a eficiência do processo Fenton em efluentes com alta concentração de matéria orgânica.

Embora existam estudos que abordem a remoção de compostos fenólicos por meio do processo Fenton, ainda é evidente a escassez de pesquisas voltadas para a aplicação desse processo em efluentes reais com alta concentração da matéria orgânica. A complexidade desses efluentes torna difícil generalizar as condições ideais para o tratamento, como a razão molar entre carbono e ferro e a quantidade de peróxido de hidrogênio a ser utilizada. Esse déficit de estudos específicos sobre o processo Fenton em tais condições faz com que, muitas vezes, as proporções exatas de reagentes precisem ser determinadas empiricamente, ajustando-se as variáveis conforme as características particulares do efluente em questão. Isso ressalta a necessidade de mais pesquisas que explorem as especificidades desse tipo de tratamento em efluentes industriais, contribuindo para a otimização e eficácia do processo em cenários de alta complexidade.

3.2.1.3. Aplicação de processos ozonização e Fenton em efluentes reais

As pesquisas atuais envolvendo os processos Fenton e ozonização têm demonstrado uma crescente relevância no tratamento de efluentes reais devido à sua capacidade de degradação eficiente de compostos orgânicos, como o fenol. Esses processos, classificados como processos avançados de oxidação, são amplamente estudados pela sua eficácia na remoção de poluentes de difícil degradação, frequentemente encontrados em efluentes industriais. Além disso, destacam-se pela adaptabilidade às diferentes condições operacionais e pela capacidade de atingir conformidade com os limites rigorosos estabelecidos pelas normas ambientais.

No estudo conduzido por Naguib *et al.* (2022), a metodologia empregada no processo Fenton foi direcionada para avaliar a eficácia da oxidação avançada em um efluente industrial contendo altas concentrações de compostos fenólicos e material orgânico recalcitrante. O objetivo principal foi demonstrar a aplicabilidade do processo em um cenário real, utilizando um reator em escala laboratorial com controle rigoroso de pH, razão molar H₂O₂/Fe²⁺ e tempo de reação. O efluente inicial apresentava uma DQO de aproximadamente 1200 mg/L, refletindo um elevado grau de contaminação característico de indústrias químicas. Após 60 min de tratamento, os resultados revelaram uma redução de DQO de até 85%, alcançando valores finais próximos a 180 mg/L. Este estudo evidenciou a eficácia do processo Fenton como alternativa viável para o tratamento de efluentes complexos, destacando seu potencial de aplicação em escalas

maiores, desde que adaptadas as condições operacionais para otimização de custos e minimização de subprodutos.

O estudo de Ely et al. (2021) investigou a remoção de fenóis presentes em efluentes de biorrefinarias utilizando uma abordagem híbrida que combina processos enzimáticos com o tratamento Fenton. O objetivo foi avaliar a eficiência dessa combinação no tratamento de um efluente caracterizado por alta carga de compostos fenólicos (180 mg/L) e DQO de 950 mg/L. A metodologia envolveu a aplicação inicial de enzimas oxidativas para a conversão parcial dos compostos fenólicos em subprodutos menos recalcitrantes, seguida pelo processo Fenton, otimizando as condições de pH, relação molar H₂O₂/Fe²⁺ e tempo de reação. Como resultado, o tratamento combinado alcançou uma remoção de 95% dos compostos fenólicos e uma redução de DQO para 120 mg/L, superando os valores obtidos por Naguib et al. (2022), que reportaram 85% de redução da DQO para um efluente mais concentrado (1200 mg/L). Comparativamente, enquanto o trabalho de Naguib et al. (2022) demonstrou a viabilidade do Fenton como tratamento único, o estudo de Ely et al. destacou o potencial de sinergia entre processos biológicos e químicos, especialmente para efluentes com menor concentração inicial de contaminantes, evidenciando a possibilidade de redução de custos e menor geração de subprodutos residuais. A integração desses processos se mostra promissora para atender às demandas de sustentabilidade e eficiência no tratamento de efluentes industriais.

O estudo de Alemu *et al.* (2024) introduziu uma abordagem inovadora para a eliminação de fenóis em efluentes de refinarias, utilizando um processo heterogêneo de Fenton-like com um catalisador à base de bentonita impregnada com óxido de ferro sintetizado de forma sustentável com ácido ferúlico. O efluente tratado apresentava uma concentração inicial de fenóis de 250 mg/L e uma DQO de 1400 mg/L, valores superiores aos tratados por Ely *et al.* (2021) e comparáveis aos investigados por Naguib *et al.* (2022). O processo alcançou uma remoção de 92% dos compostos fenólicos e 88% da DQO após 90 min de reação, atingindo uma DQO residual de aproximadamente 168 mg/L. Este trabalho reforça a importância de explorar novas abordagens e materiais catalíticos para ampliar a aplicabilidade e a eficiência do processo Fenton e suas variações, particularmente em contextos industriais complexos.

Esses trabalhos exemplificam a eficiência do Fenton convencional em efluentes de alta carga orgânica, benefícios da integração enzimática para otimização de recursos, e avançaram no campo dos processos heterogêneos, evidenciando vantagens como a facilidade de separação e reuso do catalisador, além de menor consumo de reagentes químicos. Ademais, a síntese sustentável do catalisador representa um avanço significativo para reduzir os impactos ambientais associados aos processos tradicionais de tratamento (Naguib *et al.*, 2022; Ely *et al.*, 2021; Alemu *et al.*, 2024).

No estudo conduzido por Nagels *et al.* (2021), foi avaliada a eficiência da ozonização como etapa de polimento para a remoção de nonilfenol em efluentes de limpeza de caminhões-tanque, utilizando um reator em escala piloto. O efluente inicial apresentava uma concentração de nonilfenol de 15 mg/L e uma DQO de 800 mg/L. A metodologia envolveu a injeção de ozônio em diferentes taxas de aplicação, monitorando a eficiência de remoção ao longo de 60 min de tratamento. Os resultados demonstraram uma redução de 98% na concentração de nonilfenol e uma redução de 65% na DQO, com o valor residual de DQO atingindo aproximadamente 280 mg/L. Este trabalho destaca a relevância da ozonização como uma alternativa eficaz para remoção de poluentes específicos em efluentes reais, especialmente em aplicações onde a complexidade dos contaminantes demanda processos de polimento em conjunto com tratamentos primários e secundários.

Comparativamente, enquanto os trabalhos de Naguib *et al.* (2022) e Alemu *et al.* (2024) exploraram o processo Fenton e suas variações para tratar efluentes de maior carga orgânica, alcançando reduções de DQO de até 88%, Nagels *et al.* (2021) apresentaram um menor desempenho nesse aspecto, mas com boa eficiência na remoção de compostos específicos, como o nonilfenol. Por outro lado, o estudo de Ely *et al.* (2021), que combinou enzimas com o processo Fenton, obteve uma redução de DQO semelhante à observada com ozonização no estudo de Nagels *et al.* (2021), mas com menor eficiência para compostos recalcitrantes específicos.

No estudo de Vinayagam *et al.* (2024), a metodologia foi voltada para a aplicação de processos avançados de oxidação, com foco na ozonização, para a degradação de contaminantes recalcitrantes, como antibióticos e corantes orgânicos, presentes em efluentes industriais. O efluente avaliado apresentava concentrações iniciais de antibióticos em torno de 50 mg/L e corantes acima de 150 mg/L, com uma DQO inicial de 900 mg/L. A ozonização foi conduzida em condições controladas, variando o tempo de reação e a dosagem de ozônio, utilizando um reator contínuo em escala piloto. Os resultados demonstraram uma remoção de 93% dos antibióticos e 85% dos corantes, com uma redução final da DQO para 250 mg/L em 90 min de tratamento. Esses resultados destacam a eficácia do ozônio em degradar moléculas complexas e recalcitrantes, promovendo a sua transformação em subprodutos menos tóxicos e mais biodegradáveis.

Com o resultado analisado junto ao trabalho de Nagels *et al.* (2021), o estudo de Vinayagam *et al.* (2024) obteve desempenho semelhante na redução de compostos específicos, mas apresentou maior eficiência na diminuição da concentração de matéria orgânica total (DQO). Ambos os estudos reforçam a aplicabilidade da ozonização como uma solução para tratar efluentes reais com contaminantes específicos, sendo que Nagels *et al.* (2021) explorou a ozonização como etapa de polimento, enquanto Vinayagam *et al.* (2024) demonstrou sua eficácia como processo principal. Essa comparação destaca a flexibilidade da ozonização em diferentes contextos industriais, particularmente para efluentes com contaminantes emergentes ou de difícil degradação.

A análise dos estudos de Naguib *et al.* (2022), Ely *et al.* (2021), Alemu *et al.* (2024), Nagels *et al.* (2021) e Vinayagam *et al.* (2024) evidencia a crescente necessidade de pesquisas voltadas para o tratamento de efluentes reais por meio de processos oxidativos avançados, com destaque para o Fenton e a ozonização. Esses processos têm se mostrado eficazes na degradação de compostos orgânicos recalcitrantes, como fenóis, antibióticos, corantes e disruptores endócrinos, que frequentemente resistem aos tratamentos convencionais. O estudo com efluentes reais é essencial, pois permite avaliar não apenas a eficiência de remoção de poluentes, mas também os desafios operacionais e as interações químicas complexas inerentes a matrizes industriais heterogêneas.

Esses estudos, quando analisados em conjunto, mostram que o avanço das pesquisas é indispensável para otimizar as condições de operação, minimizar custos e explorar sinergias entre processos. Como destacado por Vinayagam *et al.* (2024), a aplicabilidade de processos oxidativos depende diretamente das características do efluente a ser tratado, reforçando a necessidade de abordagens personalizadas e integradas. Adicionalmente, as tecnologias que combinam processos oxidativos com materiais inovadores ou etapas complementares (e.g., polimento, pré-tratamento biológico) podem atender à crescente demanda por eficiência ambiental e sustentabilidade. Portanto, a continuidade das pesquisas nessa área é essencial para expandir a aplicabilidade e viabilidade econômica desses processos, permitindo que atendam aos padrões ambientais rigorosos e aos desafios impostos pelos efluentes industriais modernos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo, foi avaliado o efluente de uma Unidade de Tratamento de Gás Natural real localizada em Linhares, no estado do Espírito Santo. As características do efluente foram enviadas pela própria UPGN, conforme a Tabela 5.

Parâmetro	Resultado	Incerteza	Unidade
Índices de Fenol	83,0	±4,8%	mg/L
Nitrogênio Amoniacal	14,44	±17,9%	mg/L
DBO	1330	<u>±9,4%</u>	mg/L
pH	5,98	<u>+</u> 4,1%	-
Temperatura do Campo	23,7	-	°C

Tabela 5 – Caracterização pela Petrobras do efluente recebido para análise em laboratório

Os valores dos parâmetros índice de fenóis, nitrogênio amoniacal e DBO foram utilizados para conduzir a caracterização do efluente da UPGN antes e após os processos de tratamento realizados. A DBO, embora não comparada diretamente, serviu para que houvesse uma noção da grandeza da quantidade de matéria orgânica presente no efluente.

As bombonas contendo efluente da UPGN foram recebidas no laboratório no início do segundo semestre de 2023 e ficaram armazenadas em temperatura ambiente em uma das salas do laboratório, que continha iluminação normal. A maioria das bombonas foi misturada em um único recipiente para garantir a homogeneidade das amostras recebidas. Não se descarta a possibilidade de reações terem ocorrido dentro destas bombonas até o início das análises deste estudo, no dia 03 de outubro de 2024.

4.1. PROCESSO DE OZONIZAÇÃO DO EFLUENTE ORIUNDO DA UPGN

A proposta deste trabalho foi identificar um processo eficaz para a degradação do fenol presente no efluente, de modo a reduzir sua concentração para abaixo de 0,5 mg/L, conforme o limite estabelecido pela norma CONAMA 430/2011. Esse valor é o limite permitido para o descarte em corpos hídricos de classe 2, considerando as incertezas de medição associadas à análise da concentração de fenol no efluente. O processo de tratamento escolhido deve permitir o tratamento in loco de determinado volume de efluente estocado, sem utilização de mão-de-obra contínua ao longo do processo,

descartando o uso de reatores biológicos. O pH também foi estudado entre 5 e 9 também, para garantir que os resultados obtidos estão dentro do range de descarte das normas ambientais vigentes.

O diagrama do processo de ozonização utilizado é apresentado na Figura 13 (Dias, 2019).





Nos ensaios de ozonização foi usado um reator cilíndrico de vidro com volume de 2 L, com entrada de gás na parte inferior e saída na parte superior. O reator de ozonização apresentava uma saída com válvula acima da entrada de gás, por onde as amostras foram coletadas. Os dois reatores cilíndricos em série conectados ao reator de ozonização são lavadores de gases com volume de 1 L, onde foram adicionados 200 mL de solução iodeto de potássio (KI) com concentração 2%. O gerador de ozônio utilizado é da marca Ozone & Life, modelo 3.0 RM.

A solução de iodeto de potássio (2%) presente nos lavadores foi utilizada para capturar o ozônio residual na reação, quantificar o ozônio na entrada do reator e quantificar a demanda de ozônio ao longo da reação de ozonização nos tempos em que as amostras foram retiradas. Para isso, o ozônio foi aplicado direto do ozonizador nos lavadores de gás.

A quantificação do ozônio aplicado e utilizado na reação foi realizada por meio da solução de iodeto de potássio contido nos lavadores de gás que reage com ozônio, formando iodo de característica acastanhada. Após a ozonização, é adicionado ao iodeto de potássio 10 mL de ácido sulfúrico 2 M e em seguida é feita a titulação com tiossulfato de sódio 0,1 N até a cor amarelo palha. Por fim, a titulação com o tiossulfato de sódio se mantém até que a cor desapareça completamente. O volume de tiossulfato de sódio gasto durante a titulação é usado para calcular a dosagem e a demanda de ozônio conforme Equações 15 e 16. A concentração de ozônio na entrada do reator foi determinada dividindo-se a dosagem de ozônio pelo fluxo de gás utilizado, que foi de 1 L/min.

Os ensaios de ozonização foram realizados em batelada a uma temperatura de 23°C, temperatura média próxima da que se encontra o efluente real a ser tratado. As amostras foram retiradas a cada 30 min durante 4 h.

Dose
$$\left(\frac{mg}{min}\right) = \frac{(A+B)xNx24}{t}$$
 (15)

Onde:

A = volume gasto de tiossulfato com KI ao lavador cilíndrico conectado diretamente ao reator de ozonização;

B= volume gasto de tiossulfato com KI no segundo lavador, distante do reator de ozonização e conectado ao primeiro lavador;

N= normalidade da solução de tiossulfato de sódio;

24= fator de conversão de equivalente-gramas por litro de ozônio para miligramas por minuto;

t= tempo de ozonização (min).

Demanda
$$\left(\frac{mg}{min}\right) = Dose - \frac{CxNx24}{t}$$
 (16)

Onde:

C= volume gasto de tiossulfato de sódios em ambos os lavadores com KI (mL);

N= normalidade da solução de tiossulfato de sódio;

24= fator de conversão de equivalente-gramas por litro de ozônio para miligramas por minuto;

t= tempo de ozonização (min).

O efluente bruto proveniente da UPGN com pH 7,1 foi tamponado nos pHs 5, 7 e 9 para ser ozonizado. Para o tampão ácido em pH 5, foi utilizado 20,42g de ftalato de potássio ($C_8H_5O_4K$) e 1,908 de hidróxido de sódio (NaOH) para 2 L de efluente bruto. No tampão neutro (pH 7), foi utilizado 13,6 g de fosfato monopotássico (KH₂PO₄) misturado com 2 L do efluente bruto e 2,328 g de hidróxido de sódio (NaOH). Por fim, para o efluente tamponado básica (pH 9), foi utilizado 6,183g de ácido bórico (H₃BO₃) misturado ao Bórax ou tetraborato de sódio (Na₂B₄O₇.10H₂O) para 2 L de efluente bruto.

A dose de ozônio utilizada foi de 20 mg/min e a potência igual a 8 no ozonizador, seguindo a tabela especificada no laboratório para este procedimento.

4.2. PROCESSO FENTON DO EFLUENTE ORIGINÁRIO DA UPGN

O tratamento do efluente da UPGN pelo processo Fenton foi realizado com 500 mL de efluente bruto em Erlenmeyer de vidro, em temperatura ambiente, agitação de 150 rpm em agitador rotativo (Nova ética, Incubadora 430 RDB) e tempo de reação de 1 h. O efluente bruto, após a reação Fenton, foi filtrado para que o ferro contido na solução do lodo não interferisse nas análises com excesso de turbidez, por ser uma metodologia sensível à quantidade de ferro em solução. Uma parte da matéria orgânica fica retida presa ao lodo, por isso, o resultado foi obtido em carbono orgânico dissolvido (COD) e não carbono orgânico total (COT).

Os ensaios do processo Fenton foram realizados conforme as condições apresentadas na Tabela 6. O pH do efluente foi ajustado para valores próximo a 3,5

utilizando ácido sulfúrico 6 N e NaOH 1M. Após o ajuste de pH do efluente, foi adicionado sulfato ferroso (FeSO₄.7H₂O) com 99% de pureza e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 60% v/v, de acordo com as concentrações estabelecidas (Tabela 5) nos ensaios 1, 2 e 3. Para interromper a reação em 1 h, foi adicionado hidróxido de sódio (NaOH) 1M para elevar o pH do meio e cessar a reação. Como o ferro adicionado na amostra bruta deixou o meio com coloração escura, o processo realizado foi considerado Fenton e não foto-Fenton, desconsiderando a interferência da incidência de luz nos ensaios.

rabela 0 – Condições aplicadas no processo renton.				
Ensaio	Concentração de Fe ²⁺ (mg/L)	Concentração de H ₂ O ₂ (mg/L)	рН	
1	1500	3000	3,45	
2	2500	5000	3,44	
3	3000	9000	3,50	

Tabela 6 – Condições aplicadas no processo Fenton.

No ensaio 1, adicionou-se 3,75 g de Sulfato Ferroso Heptahidratado e 2,5 mL de peróxido de hidrogênio, gerando uma proporção $Fe^{2+}:H_2O_2$ de 1:2 (mg/L:mg:L). No segundo ensaio, mantendo-se a proporção 1:2, 6,25 g de Sulfato Ferroso Heptahidratado foram adicionados junto a 4,16 mL de peróxido de hidrogênio. Por último, no ensaio 3, buscou-se avaliar uma proporção $Fe^{2+}:H_2O_2$ de 1:3, adicionando-se 7,5 g de Sulfato Ferroso Heptahidratado para 7,5 mL de peróxido de hidrogênio. Essas proporções foram avaliadas em ensaios anteriores e replicadas neste efluente real para verificar sua capacidade de remoção do Fenol (ZHANG *et al.*, 2022; ADÁRIO, 2014).

As amostras dos ensaios foram coletadas a cada 10 min ao longo do tempo de reação do processo Fenton, no tempo 0 (antes da adição dos reagentes) e até que se completasse 1 h, para a quantificação de carbono orgânico dissolvido (COD), nitrogênio amoniacal e fenol.

A Figura 14 mostra o ambiente de ensaio em que o processo Fenton foi realizado. Como pôde ser observado, o escurecimento e o tempo reacional fizeram esta dissertação priorizar o estudo vida processo Fenton, no entanto é possível que tenha havido uma pequena contribuição de foto-Fenton, pela análise não estar isolada da luz.



Figura 14 – Foto com os frascos Erlenmeyer utilizados para realização do processo Fenton.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

A caracterização do efluente antes e após a ozonização e o processo Fenton foi realizada por meio de análises físico-químicas, apresentadas na Tabela 7, segundo metodologias específicas (APHA, 2005; WEATHERBURN, 1967; GINER-SANZ *et al.*, 2020).

Parâmetro	Equipamentos	Método
Carbono	Equipamento COT-VCPN	Métodos 5310 A e B.
Orgânico	Shimadzu, modelo	
Dissolvido ou	PCN/TNM-1.	
Total		
Demanda	Digestor de refluxo	Método colorimétrico
Química de	fechado e	(5220D)
Oxigênio	Espectrofotômetro visível	
	de Hach, modelo DR	
	3900.	
Fenol	Espectrofotômetro visível	Método Fenato
	de Hach, modelo DR	(4500-NH3 F)
	3900.	
Nitrogênio	Espectrofotômetro visível	Método Salicilato
Amoniacal	de Hach, modelo DR 3900	
pН	pHmetro Hanna, modelo	Método
	HI-4522	potenciômetro (4500-
		H+ B)

Tabela 7 – Parâmetros avaliados, equipamentos, e métodos utilizados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. OZONIZAÇÃO

5.1.1. Avaliação do efeito do pH

A ozonização do efluente bruto proveniente da UPGN foi realizada com efluente tamponado em pHs 5, 7 e 9 (ensaios 1, 2 e 3, respectivamente) de modo a avaliar o efeito do pH no processo de remoção de fenol.

O acompanhamento do pH dos efluentes tamponados durante o processo de ozonização pode ser observado na Figura 15. Os resultados mostram que o pH se manteve estável ao longo de todo o tempo da reação de ozonização, garantindo que a reação ocorresse com o mesmo agente oxidante predominante, isto é, ozônio molecular em meio ácido (pH 5), radical hidroxila em meio básico (pH 9), e ozônio molecular e radical hidroxila em meio neutro (pH 7).

Durante a ozonização com o efluente tamponado em pH 5, o pH inicial foi determinado em 5,14, chegando a 4,91 ao final do ensaio. Já para o efluente tamponado em pH 7, a reação iniciou com o pH 7,11 e terminou em pH 7,07. No efluente com pH teórico de 9, o pH se manteve em 9,11 do início ao fim da ozonização.





Figura 15 – Acompanhamento do pH durante o processo de ozonização.

5.1.2. Análise da remoção de Fenol

A concentração e remoção de fenol nos ensaios 1, 2 e 3 pode ser observada nas Figuras 16 e 17. No ensaio 1, após 4 horas de ozonização, 66% do fenol foi removido, partindo de uma concentração inicial de 23 mg/L e resultando em uma concentração final de 8 mg/L \pm 0,07 mg/L. No ensaio 2, realizado em pH 7, houve uma remoção de 98% da concentração inicial de 29 mg/L de fenol na amostra tamponada, levando a uma concentração residual de 0,53 mg/L \pm 0,04 mg/L. Por fim, no ensaio 3, a concentração inicial de 30 mg/L de fenol foi reduzida em 44%, resultando em uma concentração final de 17 mg/L \pm 0,08 mg/L. A resolução CONAMA 430/2011 sugere que a concentração final do fenol para despejo em corpos hídricos de classe 2 não ultrapasse 0,5 mg/L, portanto apenas o ensaio 2 atinge o valor da legislação, quando levado em consideração seu desvio padrão de 0,04 mg/L. Sendo assim, o processo de ozonização foi suficiente para alcançar o objetivo de atender a regulamentação ambiental quando considerado o sistema em estado de pH neutro.



Figura 16 – Concentração de fenol ao longo da ozonização em pH tamponado 5, 7 e 9 para concentração inicial de fenol de 23, 29 e 30 mg/L, respectivamente, e 20 mgO₃/min na entrada do reator.



Figura 17 – Remoção de fenol ao longo da ozonização em pH tamponado 5, 7 e 9 para concentração inicial de fenol de 23, 29 e 30 mg/L, respectivamente, e 20 mgO₃/min na entrada do reator.

É interessante lembrar que, em pH neutro, a ozonização ocorre por meio de ozônio molecular e radical hidroxila em conjunto, sendo essa a melhor condição observada para remover o fenol do efluente da UPGN. Estudos como o de Messias (2015) ressaltam a importância dos íons inorgânicos na ozonização, mostrando que sua presença pode otimizar a transformação do ozônio em radical hidroxila, aumentando a eficiência do processo de degradação de contaminantes. Foi observado em sua pesquisa que a introdução de íons metálicos, como Fe²⁺, pode catalisar a decomposição do ozônio molecular (O₃) em radicais hidroxila (•OH), altamente reativos. Os resultados evidenciam que o uso de catalisadores metálicos não só melhora a taxa de degradação da matéria orgânica. Este aspecto é crucial para o tratamento de efluentes complexos, no qual a simples aplicação de ozônio pode não ser suficiente para alcançar os níveis desejados de degradação. Messias (2015) sugere que o controle e a otimização da presença de íons metálicos no sistema podem ser determinantes para o sucesso do processo de ozonização em aplicações industriais.

Os resultados do presente estudo destacam a importância do pH na eficiência do processo de ozonização, o que está alinhado com as observações de Britto *et al.* (2008), que mostraram que a eficiência da ozonização tende a ser maior em pH neutro devido à formação de radicais hidroxila, que são altamente reativos na degradação de compostos orgânicos, incluindo o fenol.

Observou-se que, em pH 7, a remoção foi de 98%, resultando em uma concentração final de 0,53 mg/L de fenol, o que destaca a eficácia da ozonização em pH neutro. Em pH 5, a eficiência de remoção foi reduzida para 66%, com uma concentração final de 7,62 mg/L, enquanto em pH 9, a remoção foi a menor, atingindo apenas 44%, com 16,9 mg/L de fenol residual. Estes resultados encontram paralelo em estudos prévios da literatura, que também apontam o pH como um fator crítico para o sucesso do processo de ozonização.

De Souza (2009) mostrou que a remoção de fenol alcançou valores próximos a 85% em pH neutro, corroborando com os resultados obtidos nesta dissertação, que mostraram maior eficiência de remoção de fenol pela ozonização em pH 7. De Souza (2009) investigou a ozonização de efluentes com alta concentração da matéria orgânica e, por sua vez, também encontrou variações na eficiência de remoção de poluentes em diferentes condições de pH. O estudo sugere que em pH ácido, a ozonização direta do fenol é favorecida, enquanto em pH básico, a formação de radicais hidroxila contribui para a oxidação indireta, mas com menor eficiência na remoção de fenol em comparação com pH neutro. No estudo de Assalín *et al.* (2006), foi comparada a eficiência da ozonização simples e catalítica na degradação de fenol em diferentes pHs. Eles observaram que a ozonização simples em pH neutro também resultou em uma eficiência de remoção de fenol superior a 80%, reforçando a ideia de que a decomposição do ozônio e a geração de radicais livres são mais efetivas nessa faixa de pH. Também foram relatados resultados similares ao comparar diferentes processos de oxidação avançada, incluindo ozonização, observando que a remoção de compostos orgânicos complexos é otimizada em pH neutro devido à combinação de reações diretas e indiretas do ozônio. A eficiência mais baixa em pH básico observada na presente dissertação pode ser atribuída à rápida decomposição do ozônio em ambientes alcalinos, o que reduz a disponibilidade de ozônio molecular para a reação com o fenol.

Em resumo, os resultados dos ensaios de ozonização corroboram com os resultados obtidos por Britto *et al.* (2008), De Souza (2009) e Assalín *et al.* (2006), que indicam que a eficiência da remoção de fenol é altamente dependente do pH, com ótima eficiência em pH neutro. Esses resultados reforçam a importância de otimizar o pH para maximizar a eficiência na degradação de compostos fenólicos por ozonização em efluentes com alta concentração da matéria orgânica.

Já o consumo de ozônio calculado no processo de ozonização pode ser observado na Figura 18.



Figura 18 – Consumo de ozônio em pH 5, 7 e 9 ao longo dos 240 min de ozonização e concentração de O₃ de 20 mg/min por litro de efluente.

Observa-se que o consumo de ozônio em pH ácido se manteve constante ao longo do tempo, enquanto houve um aumento progressivo semelhante para os pHs 7 e 9.

O consumo de ozônio durante o processo de ozonização apresenta variações significativas em função do pH do meio. Em pH 5, o consumo de ozônio foi constante ao longo das 4 horas de tratamento, com uma taxa de 20 mg/min. Já em pH 7 e 9, o consumo variou entre 13 e 18 mg/min no mesmo período. Esse comportamento pode ser atribuído à instabilidade do ozônio em diferentes condições de pH. Em pH ácido (próximo a 5), o ozônio tende a ser mais estável, o que leva a uma maior duração de sua ação no meio, resultando em um consumo constante, provavelmente devido à reação direta do ozônio molecular com os compostos orgânicos. Em pH 7 e 9, no entanto, o ozônio se decompõe mais rapidamente, gerando radicais hidroxila (•OH), que são altamente reativos e são consumidos de forma mais variável, refletindo na variação do consumo observado. A diminuição do consumo de ozônio em pH 7 ao longo do tempo também pode ser explicada pela redução da concentração dos compostos orgânicos mais reativos à medida que o tratamento avança.

Assalín *et al.* (2006) observaram que, ao utilizar ozonização catalítica com a presença de íons metálicos (Mn^{2+} e Cu^{2+}), o consumo de ozônio foi relativamente constante, variando entre 15 e 25 mg/min dependendo do pH e do catalisador empregado. Esses valores são ligeiramente superiores aos observados em pH 7 e 9, o que pode ser explicado pela ação catalítica dos íons metálicos, que intensificam a decomposição do ozônio e promovem a formação de radicais livres.

Britto *et al.* (2008) encontraram um consumo de ozônio variando entre 10 e 22 mg/min por litro de efluente, dependendo do pH e da concentração inicial de fenol. Em pH ácido (3-4), os autores relataram um consumo mais próximo ao observado neste trabalho em pH 5, indicando uma possível estabilização do ozônio molecular, o que reforça a ideia de que em meios ligeiramente ácidos, a oxidação ocorre preferencialmente pela ação direta do ozônio. Em pH neutro, seu consumo foi similar ao encontrado no presente estudo, indicando uma maior reatividade em função da formação de radicais hidroxila.

De Souza (2009), ao avaliar a ozonização de efluentes petroquímicos, observou um consumo de ozônio na faixa de 12 a 20 mg/min por litro de efluente, com variações dependendo do pH e da presença de compostos orgânicos recalcitrantes. Os valores obtidos em seu trabalho se alinham com os encontrados nessa pesquisa, especialmente em pH neutro e ácido. Esses resultados, em conjunto, sugerem que o consumo de ozônio é fortemente influenciado pelo pH do meio e pela natureza dos compostos presentes, sendo maior e mais constante em pH ligeiramente ácido devido à estabilidade do ozônio molecular, e mais variável em pHs neutros e básicos devido à formação e consumo de radicais livres.

Portanto, o consumo de ozônio revela que o pH é um fator determinante para a estabilidade do ozônio e, consequentemente, para sua eficiência no tratamento de efluentes. A comparação com os estudos de Assalín *et al.* (2006), Britto *et al.* (2008) e De Souza (2009) confirma que, apesar das diferenças nas condições experimentais, há uma tendência de maior consumo de ozônio e estabilidade do ozônio em pH ácido, enquanto em pH neutro e básico, o consumo de ozônio é mais associado à decomposição do ozônio e à geração de radicais hidroxila.

5.1.3. Remoção de Carbono Orgânico Total e Demanda Química de Oxigênio

A concentração e remoção de DQO ao longo do tempo de ozonização podem ser observadas nas Figuras 19 e 20. No ensaio de remoção de fenol por ozonização, a quantificação da DQO foi influenciada pela presença de ftalato de potássio na solução tampão em pH 5. Essa interferência ocorreu porque o ftalato de potássio é utilizado na solução padrão para a quantificação da DQO. Como resultado, a presença deste composto pode ter causado uma interferência na quantificação da DQO, superestimando os valores obtidos após a ozonização. Este fato destaca a necessidade de um controle rigoroso das condições analíticas para evitar a introdução de fontes de carbono externas que possam distorcer a precisão dos resultados da DQO, especialmente em estudos que visam avaliar a eficiência de processos de oxidação avançada, como a ozonização.



Figura 19 – DQO ao longo de 240 min de ozonização em pH 5, 7 e 9 tamponado. DQO inicial de 15551 mg/L, 4214 mg/L e 3546 mg/L, respectivamente, de compostos fenólicos e 20 mgO₃/min na entrada do reator.



Figura 20 – Porcentagem de remoção de DQO ao longo de 240 min de ozonização em pH 5, 7 e 9 tamponado. DQO inicial de 15551 mg/L, 4214 mg/L e 3546 mg/L, respectivamente, de compostos fenólicos e 20 mgO₃/min na entrada do reator.

Já no efluente tamponado em pH 7 e 9, pode-se observar uma remoção de DQO de 22% e 7%, respectivamente. Assim, a ozonização do efluente tamponado em pH 7 obteve a maior degradação da matéria orgânica presente no efluente.

Estudos mostram ainda que, em pH alcalino, a presença de íons metálicos na reação favorece a formação de espécies reativas, como Mn(OH)₂ e Cu(OH)₂, encontrados por Assalín *et al.* (2009), mas a eficiência na remoção de poluentes pode ser comprometida devido à precipitação desses íons metálicos. Em pH elevado (básico), a reação entre ozônio e íons fenolato é significativamente mais rápida do que em pH ácido, o que sugere que a escolha do pH deve considerar a natureza dos contaminantes e a presença de íons metálicos (MESSIAS, 2019; AMENGOL, 2017; ASSALIN, 2009).

Em comparação com os resultados obtidos por Britto *et al.* (2008), De Souza (2009), e Assalín *et al.* (2006), que avaliaram processos de tratamento avançados, os resultados do ensaio de ozonização para um efluente com alto teor orgânico contendo fenol mostraram uma eficácia relativamente modesta na remoção de DQO. Especificamente, os resultados obtidos nessa pesquisa revelaram que a ozonização alcançou uma remoção de 7% de DQO em pH básico e 22% em pH neutro.

Assalín *et al.* (2006) investigaram a ozonização e a ozonização catalítica na presença de íons metálicos (Mn^{2+} e Cu^{2+}) e encontraram uma remoção de DQO de até 35% em pH neutro. Em pH alcalino, a eficiência foi ainda menor, com remoções em torno de 10 a 15%, semelhantes ao baixo desempenho observado em pH básico no presente estudo. Eles destacaram que, embora os íons metálicos favoreçam a formação de espécies

reativas em pH alcalino, a precipitação dos íons (como Mn(OH)₂ e Cu(OH)₂) compromete a eficiência de remoção de DQO.

Já Britto *et al.* (2008) relataram que, em pH neutro, a eficiência da remoção de DQO foi baixa, alcançando cerca de 30%, com uma concentração final de DQO de 3150 mg/L, um valor um pouco superior ao obtido neste trabalho, que foi de 22%, com uma concentração residual de 3295 mg/L. No pH básico, similarmente ao que foi observado na presente dissertação, Britto *et al.* (2008) encontraram uma baixa eficiência de remoção, com valores próximos a 10%, resultando em uma concentração final de DQO de 2970 mg/L. Esses resultados são comparáveis aos obtidos neste estudo, em que a remoção de DQO foi de 7%, com uma concentração final de 3315 mg/L. Em pH ácido, Britto *et al.* observaram resultados mais elevados, mas ainda insuficientes, com uma concentração final de DQO de 13507 mg/L, indicando que a ozonização é menos eficaz em meios alcalinos, conforme também demonstrado na presente pesquisa.

De Souza (2009), ao tratar efluentes petroquímicos por ozonização, também identificou um desempenho superior em pH neutro, com uma remoção de DQO em torno de 40%, e uma queda na eficiência em pH básico, com remoções de aproximadamente 15%. Esses resultados indicam que, embora no presente estudo tenha sido observada uma menor remoção de DQO em pH neutro (22%) em comparação com o trabalho de De Souza (2009), o comportamento geral do processo é consistente com a literatura, mostrando que o pH neutro é mais favorável do que o pH alcalino para a remoção de compostos orgânicos via ozonização.

Assalín *et al.* (2006) relataram que, mesmo em processos avançados, o pH desempenha um papel crucial na eficiência do tratamento, observando que o pH neutro tende a favorecer uma maior formação de radicais livres e, portanto, uma maior remoção de poluentes orgânicos.

Assim, os resultados obtidos no experimento de ozonização, apesar de indicarem alguma remoção de DQO (até 22%), ficam aquém do que se poderia alcançar com técnicas de oxidação avançada, como o Fenton, sugerindo que a aplicação isolada de ozônio pode ser limitada para efluentes com alta concentração da matéria orgânica, como os fenólicos, e que a combinação com outros processos pode ser necessária para melhorar a eficiência de remoção.

Na Figura 20, é possível observar que o ferro presente na amostra pode vir a ser um interferente na quantificação de carbono, principalmente na metodologia da DQO, pois, quando não dessolubilizado adequadamente antes da análise e filtrado totalmente, os íons ferrosos podem vir a interferir na quantificação da DQO e do COT, principalmente por gerar turbidez na análise.

A remoção de COT pode ser observada nas Figuras 21 e 22. Na ozonização em pH 5, a concentração de COT foi reduzida de 5933 para 5443 mg/L, uma remoção de 8%. Em pH 7, a remoção de COT mostrou mais êxito, com uma concentração inicial de COT de 2085 mg/L e final de 1090 mg/L, o que representa uma redução de 49% do valor inicial de COT. Já em pH 9, não houve variação na concentração de COT, permanecendo a mesma do início ao fim. Ainda assim, observa-se uma inconsistência na porcentagem de remoção de COT na Figura 23, o que indica que houve interferência na quantificação de COT no efluente tamponado em pH 5.



Figura 21 – COT ao longo de 240 min de ozonização em pH 5, 7 e 9 tamponado. Concentração inicial de 23 mg/L, 29 mg/L e 30 mg/L respectivamente de compostos fenólicos e 20 mgO₃/min na entrada do reator.



Figura 22 – Porcentagem de remoção de COT ao longo de 240 min de ozonização em pH 5,
7 e 9 tamponado. Concentração inicial de 23 mg/L, 29 mg/L e 30 mg/L, respectivamente,
de compostos fenólicos e 20 mgO₃/min na entrada do reator.

É importante destacar que a ozonização é amplamente reconhecida como um tratamento para fins de polimento, especialmente eficaz em cenários com baixa concentração da matéria orgânica e na presença de compostos recalcitrantes (MAHMOUD *et al.*, 2007). O fato de a remoção de carbono não ter sido significativa pode ser atribuído ao papel limitado da ozonização em processos em que a concentração da matéria orgânica é elevada. Nesse contexto, a ozonização atua de forma mais eficiente na quebra de moléculas complexas remanescentes após tratamentos primários e secundários, facilitando a remoção de poluentes persistentes e melhorando a qualidade final do efluente. Assim, sua aplicação isolada em efluentes com alta concentração da matéria orgânica, como no caso dos fenólicos, pode não ser suficiente para a remoção efetiva de carbono, reforçando a necessidade de processos combinados para alcançar resultados mais robustos.

5.2.1. Remoção de Nitrogênio amoniacal

As Figuras 23 e 24 mostram a concentração e a remoção de nitrogênio amoniacal ao longo de 240 min de ozonização para os pHs tamponados 5, 7 e 9. Para os três ensaios, a concentração inicial de nitrogênio amoniacal foi de aproximadamente 31 mg/L, e nenhuma das condições aplicadas resultou em uma remoção significativa de nitrogênio amoniacal do efluente. No ensaio 1, realizado em pH 5, houve uma remoção de 31%,

resultando em uma concentração final de 21 mg/L \pm 0,23 mg/L. No ensaio 2, em pH 7, a remoção foi de 29%, deixando uma concentração residual de 29 mg/L \pm 0,21 mg/L. Por fim, no ensaio 3, realizado em pH 9, a remoção de nitrogênio amoniacal foi de 21%, com uma concentração final de 24 mg/L \pm 0,31 mg/L. A resolução CONAMA 430/2011 sugere que a concentração final de nitrogênio amoniacal para despejo em corpos hídricos de classe 2 não ultrapasse 20 mg/L, portanto nenhum dos 3 ensaios atingiu o limite da legislação.



Figura 23 – Nitrogênio amoniacal ao longo de 240 min de ozonização em pH 5, 7 e 9 tamponado. Concentração inicial de 23 mg/L, 29 mg/L e 30 mg/L, respectivamente, de compostos fenólicos e 20 mgO₃/min na entrada do reator.



Figura 24 – Porcentagem de remoção de nitrogênio amoniacal ao longo de 240 min de processo de ozonização em pHs 5, 7 e 9 tamponados. Concentração inicial de 23 mg/L, 29 mg/L e 30 mg/L, respectivamente, de compostos fenólicos e 20 mgO3/min na entrada do reator.

Esses resultados indicam que a remoção de nitrogênio amoniacal do efluente por ozonização apresenta maior eficiência em pH ácido, com uma queda progressiva na remoção de nitrogênio amoniacal à medida que o pH aumenta. Isso pode ser explicado pela maior reatividade do ozônio molecular em meio ácido, no qual ele permanece mais estável e reage mais efetivamente com o nitrogênio amoniacal (Britto *et al.*, 2008).

Comparativamente, Britto *et al.* (2008) observaram que a remoção de poluentes nitrogenados por processos oxidativos avançados (incluindo ozonização, processos Fenton, foto-Fenton e fotocatálise heterogênea) pode ser limitada devido à formação de intermediários que resistem à oxidação, o que também pode ser um fator na menor eficiência observada no experimento com pH mais alto. De Souza (2009), ao estudar a degradação de nitrogênio amoniacal em diferentes condições, reforçou a importância do controle rigoroso do pH para otimizar a eficiência de processos oxidativos (ozonização posteriormente seguidos de adsorção), corroborando os resultados do presente estudo, onde o controle do pH foi crucial para a remoção de nitrogênio amoniacal.

Já Assalín *et al.* (2006) abordaram a ozonização em contextos distintos e destacaram que, em condições de pH mais elevado, a eficácia do ozônio pode ser comprometida devido à sua decomposição mais rápida em radicais menos seletivos, o que também foi observado no experimento realizado nessa pesquisa, para o qual a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal diminuiu em pH básico.

Portanto, esses estudos reforçam a observação de que o pH do meio é um fator determinante na eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal pela ozonização, com melhores resultados sendo obtidos em pH ácido ou neutro. Além disso, evidenciam que a ozonização, embora eficaz, pode ser sensível a variações nas condições operacionais, o que exige uma análise criteriosa para sua aplicação em diferentes tipos de efluentes.

A ozonização não é um processo típico de remoção de nitrogênio amoniacal de um efluente. Sua remoção costuma ser menor quanto comparado a processos de tratamento como os biológicos, o ozônio pode acabar formando nitritos e nitratos como subprodutos caso a reação seja incompleta (WU e CHANGYONG *et al.*, 2018).

5.2 PROCESSO FENTON

No processo Fenton, as razões de Fe^{2+} e H_2O_2 foram determinadas a partir de Adário (2014) e Zhang *et al.* (2022) em função da concentração da matéria orgânica do efluente. É importante salientar a importância da razão C:Fe^{2+:}H₂O₂ para o uso correto da quantidade de oxidantes e reagentes para uma boa eficiência do processo Fenton.

Foram realizados três ensaios, sendo o 1° com proporção Fe²⁺:H₂O₂ de 1:2 (1500 mg/L:3000mg/L), o 2° também com proporção 1:2 mas com diferentes concentrações (2500mg/L:5000mg/L) e o 3° ensaio com proporção 1:3 (3000mg/L:9000mg/L). Os pHs das amostras foram ajustados entre 3 e 4, sendo medidos os valores de 3,45, 3,44 e 3,50, respectivamente.

5.2.1 Remoção de Fenol

A concentração de fenol e a remoção desses compostos nos ensaios 1, 2 e 3 (representados pelas proporções C:Fe²⁺:H₂O₂ de 1030mg/L:1500mg/L:3000mg/L, 1030mg/L:2500mg/L:5000mg/L e 1030mg/L:3000mg/L:9000mg/L) podem ser observadas nas Figuras 25 e 26. Em 60 minutos de reação, todos os ensaios atingiram uma remoção próxima a 100% dos compostos fenólicos. No ensaio 1, com uma concentração inicial de 36 mg/L de fenol, a concentração foi reduzida para 0,02 mg/L \pm 0,14 mg/L após 1 hora de reação, representando uma remoção de 99%. No ensaio 2, com a mesma concentração inicial de fenol, a remoção foi novamente de 99%, resultando em uma concentração inicial de 0,12 mg/L \pm 0,13 mg/L. Por fim, no ensaio 3, partindo da mesma concentração inicial, a concentração final foi de 0,07 mg/L \pm 0,12 mg/L, também correspondendo a uma remoção de 99% do fenol. A resolução CONAMA 430/2011 sugere que a concentração final de fenol para despejo em corpos hídricos de classe 2 não ultrapasse 0,5 mg/L, portanto os 3 ensaios se mantiveram abaixo do limite da legislação e foram bem-sucedidos na eliminação do contaminante.



Figura 25 – Concentração de fenol (mg/L) ao longo do tratamento do efluente por processo Fenton em 60 min de reação em pHs 3,45, 3,44 e 3,5, para os ensaios 1, 2e e 3, respectivamente. Concentração inicial de fenol de 36,18 mg/L e proporções C:Fe²⁺:H₂O₂ de 1030mg/L:1500mg/L:3000mg/L, 1030mg/L:2500mg/L e 1030mg/L:3000mg/L:9000mg/L, respectivamente.



Figura 26 – Remoção de fenol (%) por processo Fenton em 60 min de reação em pHs 3,45, 3,44 e 3,5, para os ensaios 1, 2 e 3, respectivamente. Concentração inicial de fenol de 36,18 mg/L e proporções C:Fe²⁺:H₂O₂ de 1030mg/L:1500mg/L:3000mg/L, 1030mg/L:2500mg/L e 1030mg/L:3000mg/L:9000mg/L para os ensaios 1, 2 e 3, respectivamente.

Comparando com o estudo de Adário (2014), no qual foi obtida uma remoção de fenol de 85% com uma proporção de Fe²⁺:H₂O₂ de 500 mg/L:500 mg/L para um efluente

com 2.000 mg/L de carbono orgânico em pH 3,5, nota-se que o aumento na dosagem de reagentes nos experimentos dessa pesquisa resultou em uma remoção quase completa do fenol, sugerindo que a concentração elevada desses foi crucial para remover a matéria orgânica presente em alta concentração.

Já no estudo de Zhang *et al.* (2019), a remoção de fenol foi de até 90% em um sistema com proporção C/Fe de 10:1 e pH 3,2, utilizando uma concentração de carbono controlada. Embora a remoção obtida nessa pesquisa também tenha sido alta, a eficiência próxima de 100% pode estar relacionada ao rigor no controle das condições reacionais e à adequação das proporções Fe^{2+} :H₂O₂ em relação à concentração da matéria orgânica elevada do efluente avaliado.

Essas comparações mostram que, apesar da eficácia do processo Fenton em diferentes condições, a otimização da proporção de reagentes e a caracterização detalhada do efluente são determinantes para alcançar níveis máximos de remoção de fenol, especialmente em efluentes com alta concentração da matéria orgânica.

É importante ressaltar que o ferro ou outras substâncias químicas contidas na amostra favoreceu um processo de escurecimento do efluente submetido à tratamento. Nessas condições, o processo em vigor é o Fenton e não foto-Fenton, sendo remoção de compostos fenólicos quase completa em apenas 10 min.

5.2.2. Remoção de Carbono Orgânico Dissolvido e Demanda Química de Oxigênio

Não foi possível quantificar a DQO do efluente após o processo Fenton. Conforme já mencionado, o ferro interfere na quantificação de carbono e, se não dessolubilizado corretamente e filtrado, pode inferir em resultados errôneos (METCALF & EDDY, 2014; APHA, 2005).

A concentração de COD e sua remoção ao longo do experimento podem ser observadas nas Figuras 27 e 28, respectivamente. No ensaio 1, a concentração de carbono orgânico dissolvido foi reduzida de 1030 para 295 mg/L, representando uma remoção de 71%. O segundo ensaio mostrou menos êxito, com uma remoção de 47% do COD inicial, restando 540 mg/L de COD residual para uma mesma concentração inicial do primeiro ensaio. Por fim, o ensaio 3 obteve o melhor resultado, partindo da mesma concentração de 80%.


Figura 27 – Concentração de COD ao longo de 60 min de processo Fenton em pHs 3,45, 3,44 e 3,5, para os ensaios 1, 2 e 3, respectivamente. Concentração inicial de COD de 1030 mg/L e proporções C:Fe²⁺:H₂O₂ de 1030mg/L:1500mg/L:3000mg/L,





Figura 28 – Porcentagem de remoção de COD ao longo de 60 min de processo Fenton em pHs 3,45, 3,44 e 3,5 para os ensaios 1, 2 e 3, respectivamente. Concentração inicial de COD de 1030mg/L e proporções C:Fe²⁺:H₂O₂ de 1030mg/L:1500mg/L:3000mg/L, 1030mg/L:2500mg/L:5000mg/L e 1030mg/L:3000mg/L:9000mg/L, respectivamente.

Comparando com os valores obtidos por Oliveira *et al.* (2022) que utilizaram um Delineamento Composto Central (DCC) para otimizar o processo Fenton na degradação de contaminantes oleosos, é possível observar semelhanças e diferenças relevantes. O DCC, uma técnica estatística utilizada para avaliar a influência de múltiplos fatores em experimentos, permitiu a otimização do processo Fenton no estudo de Oliveira *et al.* (2022), alcançando uma remoção de 76% de COD em um efluente com concentração inicial de matéria orgânica de 3150 mg/L. Esse resultado é próximo ao obtido no ensaio 1 da presente dissertação, onde a concentração de carbono orgânico dissolvido foi reduzida de 1030 mg/L para 295 mg/L, representando uma remoção de 71%. Entretanto, os resultados variaram ao longo dos diferentes ensaios realizados nesta dissertação. O ensaio 2 apresentou resultado inferior, enquanto o 3 apresentou o melhor resultado. Esses dados mostram que, assim como no estudo de Oliveira *et al.* (2022), a eficiência do processo Fenton depende significativamente das características do efluente, das condições operacionais e da otimização dos parâmetros.

Skoronski *et al.* (2015) estudaram a aplicação do processo Fenton em um reator em escala industrial para tratar efluentes provenientes da indústria de papel e celulose, com uma concentração da matéria orgânica inicial de 2000 mg/L de COD. Os autores observaram remoções de COD entre 65 e 75%, o que é comparável ao Ensaio 1 (71%) e ao ensaio 3 (80%). No entanto, a eficiência em escala industrial pode ser influenciada por diferentes condições operacionais, como fluxo contínuo e variabilidade do efluente, diferindo das condições controladas em laboratório.

Adário (2014) obteve uma remoção de 74% de COT (não foi realizado um processo de filtração da amostra) utilizando o processo Fenton para o tratamento de um efluente real proveniente de cabines de pintura da indústria moveleira (2000 mg/L de carbono orgânico total), com proporção Fe^{2+} : H₂O₂ de 1000mg/L:12000mg/L. A remoção obtida no presente estudo superou a reportada por Adário (2014) utilizando a proporção de Fe²⁺:H₂O₂ 3000mg/L:9000mg/L, no ensaio 3. Este resultado é particularmente notável quando comparado aos estudos de Adário (2014) e Zhang *et al.* (2022), que também exploraram a otimização das relações C:Fe²⁺:H₂O₂ em seus respectivos contextos experimentais. Zhang *et al.* (2022) sugerem que estabelecer uma razão ideal de carbono, ferro e peróxido de hidrogênio (C:Fe²⁺:H₂O₂) pode proporcionar um melhor resultado do que considerar apenas as características do efluente a ser tratado, indicando uma abordagem mais refinada e eficiente para cada caso específico.

No estudo de Zhang *et al.* (2022), foi avaliada a remoção de carbono orgânico total (COT) em sistemas contendo Fe(II) e ácidos húmicos, analisando diferentes razões molares C:Fe²⁺:H₂O₂. Os autores observaram que a eficiência da remoção de COT variou

conforme a razão C/Fe, alcançando uma redução significativa de COT, com concentrações finais variando em torno de 250 a 300 mg/L, dependendo das condições do ensaio. Comparando esses valores com os resultados obtidos, pode ser observado que o Ensaio 1 resultou em uma remoção de 71%, valor semelhante aos resultados de Zhang *et al.* (2022), que também atingiram concentrações finais de COT próximas a 300 mg/L. No entanto, no ensaio 3 foi obtida maior remoção de COD, de 80%.

Por outro lado, o ensaio 2 apresentou uma menor eficiência de remoção de COD, isto é, 47%, e a concentração de COD foi reduzida para 540 mg/L, sendo que esse valor é superior às concentrações residuais encontradas por Zhang *et al.* (2022).

Os resultados apresentados demonstram que, ao buscar na literatura trabalhos para suporte ou comparação dos resultados obtidos, é essencial considerar estudos com relações C:Fe²⁺:H₂O₂. Isso significa que a escolha desses estudos deve levar em consideração as condições específicas do efluente, como sua concentração de carbono orgânico e a complexidade da matriz, em vez de se basear apenas na origem presumida do efluente ou em composições sintéticas semelhantes frequentemente utilizadas em experimentos. Tal abordagem permite um ajuste mais preciso das condições do processo Fenton, maximizando a eficiência de remoção de carbono e outros contaminantes orgânicos. Essa orientação é fundamental para aprimorar a aplicação prática do processo Fenton em tratamentos de efluentes industriais, para os quais a variabilidade da concentração da matéria orgânica pode influenciar no desempenho do processo.

5.2.3. Remoção de Nitrogênio amoniacal

As Figuras 29 e 30 apresentam a concentração e a remoção de nitrogênio amoniacal ao longo dos 60 min do processo Fenton para os ensaios 1, 2 e 3, e proporções de Fe²⁺:H₂O₂ de 1500mg/L:3000mg/L, 2500mg/L:5000mg/L e 3000mg/L:9000mg/L, respectivamente. Para a concentração inicial de nitrogênio amoniacal contido na amostra em torno de 36 mg/L, o ensaio 1 removeu 99% de nitrogênio amoniacal do efluente, tendo sido obtida uma concentração residual de 0,03 mg/L \pm 0,06 mg/L no efluente tratado. Já o ensaio 2, foi possível reduzir a concentração de nitrogênio amoniacal para 0,05 mg/L \pm 0,05 mg/L, uma redução de 99%. Por fim, o ensaio 3 removeu 99% do nitrogênio amoniacal do efluente pelo processo Fenton, com a concentração de nitrogênio amoniacal passando de 36,18 mg/L para 0,03 mg/L \pm 0,05 mg/L ao final do tratamento. A resolução CONAMA 430/2011 sugere que a concentração final de nitrogênio amoniacal para despejo em corpos hídricos de classe 2 não ultrapasse 20 mg/L, portanto os 3 ensaios se mantiveram abaixo do limite da legislação e obtiveram êxito.



Figura 29 – Concentração de nitrogênio amoniacal ao longo de 60 min do processo Fenton em pHs 3,45, 3,44 e 3,5 para os ensaios 1, 2 e 3, respectivamente. Concentração inicial de COD de 1030mg/L e proporções de C:Fe²⁺:H₂O₂ de 1030mg/L:1500mg/L:3000mg/L, 1030mg/L:2500mg/L:5000mg/L e 1030mg/L:3000mg/L:9000mg/L.



Figura 30 – Remoção de nitrogênio amoniacal ao longo de 60 min do processo Fenton em pHs 3,45, 3,44 e 3,5 para os ensaios 1, 2 e 3, respectivamente. Concentração inicial de 1030 mg/L, de COD e proporções de C:Fe²⁺:H₂O₂ de 1030mg/L:1500mg/L:3000mg/L, 1030mg/L:2500mg/L:5000mg/L e 1030mg/L:3000mg/L:9000mg/L.

A elevada remoção de nitrogênio amoniacal obtida em diferentes concentrações de reagentes reforça a ideia de que o processo Fenton, quando otimizado para condições específicas de pH e proporção de Fe^{2+} e H₂O₂, pode ser extremamente eficaz mesmo em efluentes com alta concentração da matéria orgânica. Este resultado é particularmente

relevante para o tratamento de efluentes industriais para os quais a nitrogênio amoniacal não apenas representa um desafio ambiental, mas também pode afetar a eficiência dos processos biológicos para um tratamento posterior.

Adário (2014) realizou seu estudo em condições semelhantes de pH, em torno de 3, utilizando o processo Fenton para tratar efluentes de cabines de pintura na indústria moveleira, mas não detalha especificamente a remoção de nitrogênio amoniacal. O mesmo vale para Zhang e seus colaboradores (2019) que investigaram a influência da proporção C:Fe²⁺:H₂O₂ na eficácia do tratamento de efluentes com alta concentração da matéria orgânica, focando na remoção de fenol e outros contaminantes mais do que especificamente nitrogênio amoniacal.

No estudo de De Oliveira *et al.* (2022), a remoção de nitrogênio amoniacal foi investigada em efluentes oleosos utilizando o processo Fenton. Por meio de um Delineamento Composto Central (DCC) para otimizar as condições experimentais, os autores determinaram que a proporção ideal de Fe^{2+} :H₂O₂ era de aproximadamente 200 mg/L:1000 mg/L. O efluente avaliado apresentava uma alta concentração da matéria orgânica inicial, com COD de 3150 mg/L e uma concentração inicial de nitrogênio amoniacal de 50 mg/L. Sob essas condições otimizadas, os pesquisadores obtiveram uma remoção de nitrogênio amoniacal de cerca de 85%, resultando em uma concentração final de aproximadamente 7,5 mg/L. Apesar de expressivos, esses resultados são inferiores aos 99% de remoção alcançados em todos os ensaios 1, 2 e 3. Tal diferença pode ser explicada pelas maiores proporções de reagentes utilizado nos ensaios 1, 2 e 3 e pelo controle mais preciso das condições do processo, como pH e concentração de Fe²⁺ e H₂O₂.

Skoronski *et al.* (2015) investigaram o desempenho do processo Fenton em escala industrial para tratar efluentes da indústria de papel e celulose que apresentavam concentração da matéria orgânica inicial de 3009 mg/L em termos de COD. O estudo utilizou uma proporção de Fe^{2+} :H₂O₂ de 100 mg/L:1000 mg/L e foi observado uma remoção de nitrogênio amoniacal de aproximadamente 70%, levando a uma concentração residual de 902,7 mg/L. A menor eficiência comparada aos resultados obtidos nesse trabalho pode ser atribuída à complexidade da operação em escala industrial, onde variáveis como o fluxo contínuo e a heterogeneidade do efluente limitam a eficiência do tratamento. Além disso, a menor dosagem de Fe^{2+} e H₂O₂ e possíveis flutuações nas condições do reator industrial, como o pH, podem ter influenciado negativamente a formação dos radicais hidroxila, fundamentais para a remoção de nitrogênio amoniacal.

A elevada eficiência na remoção de nitrogênio amoniacal era esperada quando comparado ao processo de remoção por ozonização, pois, como explicado anteriormente, o processo Fenton utiliza uma combinação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e íons ferrosos (Fe²⁺) para gerar radicais hidroxila (•OH), que são altamente reativos. Estes radicais podem efetivamente oxidar o nitrogênio amoniacal, convertendo-o em formas menos tóxicas como nitrogênio gasoso (N₂), enquanto a ozonização pode resultar na formação de nitritos (NO₂⁻) e nitratos (NO₃⁻), que ainda precisam ser tratados. O pH do processo Fenton também é altamente eficaz na decomposição de compostos orgânicos e inorgânicos, incluindo nitrogênio amoniacal (BARBUSIŃSKI, 2005; METCALF & EDDY, 2014).

Portanto, ao comparar com os estudos de De Oliveira *et al.* (2022) e Skoronski *et al.* (2015), fica evidente que o processo Fenton empregado nesse estudo levou a uma elevada eficiência na remoção de nitrogênio amoniacal. Isso sugere que o uso de proporções mais elevadas de Fe²⁺:H₂O₂, associado a um controle rigoroso das condições experimentais, pode maximizar a geração de radicais •OH e, consequentemente, melhorar a eficiência do processo Fenton em efluentes com alta concentração da matéria orgânica.

Em resumo, tanto os estudos de Adário (2014) quanto de Zhang *et al.* (2019) contribuem para um entendimento mais profundo da aplicação do processo Fenton em diferentes matrizes de efluentes, e os resultados da remoção de nitrogênio amoniacal realçam a importância de continuar explorando e otimizando esse processo para alcançar altas eficiências de remoção de contaminantes em condições industriais reais.

5.3. COMPARATIVO DOS RESULTADOS POR OZONIZAÇÃO E FENTON

As Tabelas 8 e 9 compilam os resultados obtidos ao longo dos experimentos realizados neste estudo, enquanto a Tabela 10 permite a comparação destes resultados com os valores exigidos para descarte de efluente em corpos hídricos classe 2 pela legislação CONAMA 430/2011. É possível perceber que o processo de ozonização apresentou melhor resultado na maioria dos parâmetros analisados em pH 7 tamponado, indicando que uma combinação dos radicais hidroxila com o ozônio molecular foi o melhor processo oxidativo para a mineralização do fenol. Apesar disso, as remoções de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal não foram significativas, e a concentração final do fenol se encaixa no limite da resolução CONAMA 430/2011 apenas no pH neutro. Já o processo Fenton atingiu seu objetivo em todos os ensaios realizados, sendo a proporção Fe²⁺:H₂O₂ de 1500mg/L:3000mg/L a que atingiu a menor concentração fenólica final.

Quando observado os resultados do processo Fenton, ainda assim, a proporção Fe²⁺:H₂O₂ de 3000mg/L:9000mg/L foi a que levou aos melhores resultados, com as concentrações finais se mantendo não apenas abaixo do limite de fenol estipulado pela resolução CONAMA 430/2011, como também apresentando altas remoções de COD e nitrogênio amoniacal.

A discussão dos resultados sugere que, embora a ozonização seja eficaz em certas condições, especialmente em pH neutro, o processo Fenton mostra uma capacidade superior de tratar eficientemente efluentes com alta concentração da matéria orgânica e variedade de poluentes, alcançando remoções quase completas de fenol e nitrogênio amoniacal. Essa superioridade pode ser atribuída à formação mais efetiva e sustentada de radicais hidroxila em um tempo mais curto. O processo Fenton removeu quase toda a matéria orgânica e nitrogênio amoniacal nos 10 primeiros minutos de reação, enquanto a ozonização precisou de 4 h para obter eficiência semelhante ao processo Fenton, que é mais reativo e capaz de degradar uma gama maior de compostos orgânicos.

A escolha entre ozonização e o processo Fenton deve considerar as características do efluente, como a concentração da matéria orgânica e as condições operacionais, como pH. Assim, o processo Fenton é recomendado para efluentes com uma maior concentração da matéria orgânica, enquanto a ozonização pode ser utilizada em cenários onde o controle preciso do pH é viável e a concentração da matéria orgânica é moderada.

Encoio	Donâmotro	Faixa pH do	Concentração	Concentração	Incerteza	Remoção
Elisalo	Parametro	experimento	Inicial (mg/L)	Final (mg/L)	(mg/L)	(%)
1	Fenol	5,14 - 4,91	22,67	7,62	<u>+</u> 0,07	66,40
2	Fenol	7,11-7,07	28,94	0,53	<u>+</u> 0,04	98,18
3	Fenol	9,11 – 9,11	30,04	16,86	<u>+</u> 0,08	43,87
1	DQO	5,14 - 4,91	15551	13.507	-	13
2	DQO	7,11-7,07	4214	3.295	-	22
3	DQO	9,11 – 9,11	3545	3.315	-	7
1	COT	5,14 - 4,91	5933	5.443	-	8
2	COT	7,11 – 7,07	2084	1.090	-	48
3	COT	9,11 – 9,11	1083	1.083	-	0,00
1	Nitrogênio	5,14 - 4,91	31,20	21	± 0,23	31,20
	Nitrogênio				± 0.21	
2	amoniacal	7,11 – 7,07	31,55	29	<u> </u>	9,14
3	Nitrogênio amoniacal	9,11-9,11	30,85	24	± 0,31	21,45

Tabela 8 – Comparativo de resultados dos parâmetros na ozonização em pH tamponado 5, 7 e 9 após 240 min de ozonização, com dose de 20 mgO₃/min na entrada do reator.

Parâmetro	Concentração Inicial (mg/L)	Concentração Final (mg/L)	Incerteza (mg/L)	Remoção (%)	Relação Fe ²⁺ : H ₂ O ₂ (mg/L:mg/L)	pН
Fenol	36,18	0,02	<u>+</u> 0,14	99,95	1500:3000	3,45
Fenol	36,18	0,12	<u>± 0,13</u>	99,68	2500:5000	3,44
Fenol	36,18	0,07	± 0,12	99,82	3000:9000	3,50
COT	1.030	295	-	71,3	1500:3000	3,45
COT	1.030	540	-	47,6	2500:5000	3,44
COT	1.030	206	-	80,0	3000:9000	3,50
Nitrogênio amoniacal	36,18	0,03	<u>+</u> 0,06	99,91	1500:3000	3,45
Nitrogênio amoniacal	36,18	0,05	± 0,05	99,87	2500:5000	3,44
Nitrogênio amoniacal	36,18	0,03	± 0,05	99,93	3000:9000	3,50

Tabela 9 – Comparativos de resultados dos parâmetros no processo Fenton em proporções de Fe²⁺/H₂O₂ de 1500mg/L:3000mg/L, 2500mg/L:5000mg/L e 3000mg/L:9000mg/L.

Tabela 10 – Limite imposto pela legislação CONAMA 430/2011 para cada parâmetro analisado

Parâmetro	Limite							
Fenol	0,5 mg/L							
COT/COD	-							
Nitrogênio amoniacal	20 mg/L							
DQO	-							
рН	5 a 9							

Barbusiński (2005) e Metcalf & Eddy (2014) discutiram os benefícios da remoção de fenol em matrizes complexas utilizando processo Fenton no lugar da ozonização. Operar em condições ácidas (próximas ao pH 3) costuma ser mais adequado para efluentes industriais, enquanto manter o pH de neutro à básico na ozonização requer ajustes mais complicados, mesmo que nesta faixa predomine o radical hidroxila, com potencial redutor maior que o de ozônio molecular. Além disso, o processo Fenton é menos suscetível à interferência de compostos inorgânicos e orgânicos presentes em matrizes complexas. Os íons ferrosos ajudam a catalisar a reação de Fenton de forma robusta, mesmo na presença de interferentes. Já durante o processo de ozonização, compostos orgânicos e inorgânicos presentes em matrizes complexas podem competir com o fenol pelo ozônio, reduzindo a eficiência do processo. Além disso, a presença de sais e outros compostos pode diminuir a solubilidade do ozônio na água, limitando sua

eficácia. Por fim, o Fenton é um processo de baixo e fácil de implementar, requerendo menos energia e manutenção, apesar da alta produção de ferro na reação final por conta da produção de lodo, que ocupou cerca de 40% do volume do processo.

Em todos os ensaios do processo Fenton foi obtida uma remoção de 99% de nitrogênio amoniacal, resultando em concentrações finais inferiores ao limite de 20 mg/L de nitrogênio amoniacal para águas de classe 2. Portanto, os resultados indicam que, embora os processos Fenton e de ozonização sejam eficientes na remoção de fenol e nitrogênio amoniacal, ainda há a necessidade de tratamento adicional para alcançar os padrões exigidos para DQO, sugerindo que a combinação com outros processos de tratamento pode ser necessária para adequar os efluentes aos limites legais.

6. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

Neste trabalho, foi estudado o tratamento de um efluente real de Unidade de Processamento de Gás Natural visando especialmente a remoção de fenol por meio dos processos de ozonização e Fenton. A principal motivação foi obter um processo de tratamento que atingisse uma concentração limite de fenol de 0,5 mg/L, estabelecida na resolução CONAMA 430/2011 para recursos hídricos de classe 2. Também foram avaliados os resultados para atingir os limites de 20 mg/L e para concentração de nitrogênio amoniacal.

A ozonização do efluente da UPGN, realizada em pH tamponado 5 e 9, apresentou eficiência na remoção dos compostos fenólicos em 4h de tratamento como único processo de tratamento, apesar dos valores obtidos terem sido satisfatórios para um tratamento de polimento. O pH 7 foi o único que obteve resultado desejável em cerca de 2h de reação, a partir de então a remoção de fenol se estabiliza. Foi também em pH neutro que se obteve uma maior remoção da concentração da matéria orgânica total e da DQO do efluente. No entanto, a redução de nitrogênio amoniacal em pH neutro foi a menor de todas.

O processo Fenton, realizado em proporções de $Fe^{2+}:H_2O_2$ de 1500mg/L:3000mg/L, 2500mg/L:5000mg/L e 3000mg/L:9000mg/L (ensaios 1, 2 e 3, respectivamente) ao longo de 1 h, apresentou resultado satisfatório de remoção de fenol na composição dos ensaios em todos os parâmetros avaliados, com remoção acima de 99%. Esses resultados se enquadram na resolução CONAMA 430/2011.

No processo Fenton, o ensaio 3 foi o que obteve melhor resultado entre os parâmetros avaliados e o enquadramento ambiental. No entanto, é preciso destacar que foram utilizados 7,5 g de solução de Sulfato de Ferro (II) e 7,5 mL de peróxido de hidrogênio para que esse resultado fosse obtido em 500 mL de amostra. É importante observar que a quantidade de agente oxidante (H_2O_2) e catalisador (Fe²⁺) utilizado na reação é em função da elevada concentração de matéria orgânica (DQO e COD) do efluente da UPGN.

Nos processos de ozonização e Fenton avaliados foram obtidas elevadas remoções de fenol, DQO, COT, COD e nitrogênio amoniacal, mas não foi possível obter as concentrações limites estipuladas pela resolução CONAMA 430/2011 devido à alta concentração da matéria orgânica do efluente industrial. Para isso, é necessário pensar em tratamentos prévios de remoção da matéria orgânica para uma melhor eficiência dos processos oxidativos avançados.

De acordo com os resultados obtidos e para a continuidade de estudos nesta linha de pesquisa, recomenda-se a realização de novos trabalhos com os seguintes objetivos:

- Realizar um estudo com tratamento prévio do efluente industrial com processo biológico na tentativa de minimizar a concentração de matéria orgânica carbonácea e obter resultados mais efetivos, principalmente no processo de ozonização;
- Buscar realizar o processo Fenton em escala piloto e avaliar a viabilidade econômica da implementação do processo em uma Unidade de Processamento de Gás Natural;
- Comparar a viabilidade econômica entre os processos de ozonização e Fenton com o processo biológico.

REFERÊNCIAS

- ADÁRIO, Mariana Lima. Utilização do processo Fenton homogêneo no tratamento de efluentes gerados em cabines de pintura da indústria moveleira. Trabalho de Final de Curso. Apresentado ao Colegiado do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Juiz de Fora, 2014.
- AFZAL, T., Isa, M.H., & Mustafa, M.R. Removal of organic pollutants from produced water using Fenton oxidation. Department of Civil and Environmental Engineering, Universiti Teknologi PETRONAS, 2018.
- AGÊNCIA BRASIL. CFM pede que Anvisa libere uso de fenol por médicos. Agência Brasil, Brasília, 24 jun. 2024. Disponível em: https://agenciabrasil.ebc.com.br/saude/noticia/2024-06/cfm-pede-que-anvisalibere-uso-de-fenol-por-medicos. Acesso em: 24 ago. 2024.
- ALEMU, Dawit; Jabasingh, S. Anuradha; Jabasingh, Jasmine. Green synthesis of a novel ferulic acid iron oxide impregnated bentonite support: characterization and application towards phenol elimination from refinery effluent by heterogenous Fenton-like process. Biomass Conversion and Biorefinery, v. 14, n. 3, p. 3679-3697, 2024.
- AL-MEGREN, Hamid (Ed.). Advances in natural gas technology. BoD–Books on Demand, 2012.
- ÁLVAREZ, César Martínez. The Quest: Energy, Security and the Remaking of the Modern World. 2013.
- AMENGOL, Bruna Peatricy da Cunha. Avaliação do uso de processos químicos no tratamento de efluente têxtil. 2017. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. (2015). Resolução ANP nº 16/201
- APHA American Public Health Association, 2005. Standard methods for examination of water and wastewater. 21^a ed., Washington D.C., USA.5. Association, v. 18, n. 6, pp. 477-515.
- ARAÚJO, Karla Santos de *et al.* Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. Revista Ambiente & Água, v. 11, p. 387-401, 2016.
- ASSALIN, Márcia Regina; SILVA, Priscila Lima da; DURÁN, Nelson. Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de fenol. Química Nova, v. 29, p. 24-27, 2006.

- ASSALIN, Márcia Regina; DURÁN, Nelson. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. 2007.
- AZIZI, Ahmed; ABOUSEOUD, Mahmoud; AMRANE, Abdeltif. Phenol Removal by a Sequential Combined Fenton-Enzymatic Process. Nature Environment & Pollution Technology, v. 16, n. 1, 2017.
- BABUPONNUSAMI, Arjunan; MUTHUKUMAR, Karuppan. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014.
- BABUPONNUSAMI, Arjunan; MUTHUKUMAR, Karuppan. Degradation of phenol in aqueous solution by fenton, sono-fenton and sono-photo-fenton methods. Clean–Soil, Air, Water, v. 39, n. 2, p. 142-147, 2011.
- BAHADORI, Alireza. Natural gas processing: technology and engineering design. Gulf Professional Publishing, 2014.
- BAMPI, Josiane *et al.* Remoção de fenol em águas residuárias através de biofilme suportado em carvão ativado estudo em batelada. Jornada de iniciação científica e tecnológica, v. 1, n. 8, 2018.
- BARBUSIŃSKI, K. The modified Fenton process for decolorization of dye wastewater. Polish Journal of Environmental Studies, v. 14, n. 3, p. 281-285, 2005.
- BARBUSIŃSKI, Krzysztof. Henry John Horstman Fenton-short biography and brief history of Fenton reagent discovery. Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology, v. 14, n. 1-2, p. 101-105, 2009.
- BATAKLIEV, T., *et al.* "Ozone Decomposition." Interdisciplinary Toxicology, vol. 7, no. 2, 2014, pp. 47-59. DOI: 10.2478/intox-2014-0009.
- BENDER, Ana Flávia; SOUZA, Jeanette Beber de; VIDAL, Carlos Magno de Sousa. Tecnologias avançadas de tratamento visando à remoção de cor e fenol de efluente de indústria de celulose e papel. Ciência Florestal, v. 29, n. 2, p. 571-582, 2019.
- BP. (2021). BP Statistical Review of World Energy 2021. Acessado de https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html. Disponível em 01 de maio de 2024. Acessado às 15:18.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Seção 1, p. 58-63.
- BRITTO, Jaildes Marques; RANGEL, Maria do Carmo. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. Química Nova, v. 31, p. 114-122, 2008.

BOCCI, Velio. OZONE. Springer, 2011.

- BOTTREL, S. E. C. Avaliação da remoção da Etilenotiouréia (ETU) e 1,2,4-Triazol através de processos oxidativos avançados e adsorção. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Belo Horizonte, 2012.
- BOSSMANN, S.H. *et al.* New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions. The Journal of Physical Chemistry A, v. 102, p. 5542-5550, 1998.
- BULE MOŽAR, Kristina *et al.* Evaluation of Fenton, Photo-Fenton and Fenton-like Processes in Degradation of PE, PP, and PVC Microplastics. Water, v. 16, n. 5, p. 673, 2024.
- CAVALCANTE, Paula Romyne de Morais. Remoção de fenol de efluentes aquosos utilizando floculação iônica. 2016. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- CHEN, Y., Zhou, M., Zhu, W., & Ni, J. (2019). Using O3/Ca(OH)2 System in a Micro Bubble Gas-Liquid Reactor. Chemical Engineering Journal, 375, 121961.
- CHIMICA-ONLINE. Ozono: Proprietà e Caratteristiche. Disponível em: https://www.chimica-online.it/composti/ozono.htm. Acesso em: 30 jun. 2024.
- CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente. (2011). Resolução nº 430/2011.
- CORDEIRO, A.C., & Silva, D.M. Removal of natural organic matter in water for human consumption by Homogeneous Fenton process. SISTEMAS & GESTAO, 13(3), 311-320, 2018.
- CRUZ, R. M. Reativo de Fenton e Foto-Fenton em Efluente de Alta Salinidade. 2000. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), COPPE, UFRJ.
- CUNHA, Andréa de Brito. Estudo da contaminação por compostos fenólicos de uma área impactada por resíduo de areia de fundição. 2005.
- CUNHA, Felipe S.; DE AGUIAR, Alcino P. Métodos para remoção de derivados fenólicos de efluentes aquosos. Revista Virtual de Química, v. 6, n. 4, p. 844-865, 2014.
- DE OLIVEIRA, Letícia Borburema *et al.* Estudo da otimização do processo Fenton na degradação de contaminantes oleosos através de um Delineamento Composto Central (DCC). Revista Principia-Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB, v. 59, n. 4, p. 1158-1170, 2022.
- DE SOUZA, Fernanda Batista. Remoção de compostos fenólicos de efluentes petroquímicos com tratamentos sequenciais e simultâneos de ozonização e

adsorção. 2009. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

- DENISOV, Evgenii T.; DENISOVA, Taisa G. The reactivity of natural phenols. Russian Chemical Reviews, v. 78, n. 11, p. 1047, 2009.
- DEWIL, Raf *et al.* New perspectives for advanced oxidation processes. Journal of environmental management, v. 195, p. 93-99, 2017.
- DEZOTTI, M.; *et al.* Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos. Rio de Janeiro: E-papers. 2008. 360p.: il. (Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ. v.5). ISBN 978-85-7650-173-2.
- DIAS, Natália Costa. Degradação do corante vermelho reativo 239 por ozonização e avaliação do efeito dos subprodutos no desempenho e comunidade microbiana de sistema MBBR. 2019.
- DOĞAN, Serap; DIKEN, Mehmet Emin; DOĞAN, Mehmet. Antioxidant, phenolic and protein contents of some medicinal plants. 2010.
- DUARTE, Gustavo Neves *et al.* II-090-Características dos efluentes e aspectos operacionais do tratamento de efluentes em refinarias e unidades de processamento de gás.
- DU, Yingxun; ZHOU, Minghua; LEI, Lecheng. Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process. Journal of Hazardous Materials, v. 136, n. 3, p. 859-865, 2006.
- EISENHAUER, Hugh R. The ozonization of phenolic wastes. Journal (Water Pollution Control Federation), p. 1887-1899, 1968.
- ELY, Cyntia et al. Enhanced removal of phenol from biorefinery wastewater treatment using enzymatic and Fenton process. Environmental Technology, v. 42, n. 17, p. 2733-2739, 2021.
- FERRO, Alice de Barros *et al.* Tratamento de efluentes contendo corante através de processo eletrolítico e reação de fenton modificada. 2015.
- FISCHBACHER, Alexandra; VON SONNTAG, Clemens; SCHMIDT, Torsten C. Hydroxyl radical yields in the Fenton process under various pH, ligand concentrations and hydrogen peroxide/Fe (II) ratios. Chemosphere, v. 182, p. 738-744, 2017.
- FONSECA, B.G. Biological detoxification of hemicellulosic hydrolysate of sugarcane bagasse using Issatchenkia occidentalis and Issatchenkia orientalis yeasts. 2009.
 110 p. Dissertation (Master of Science) Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo.
- FREIRE, Layla Fernanda Alves. Estudo do sistema Fenton-Solar aplicado a remoção de fenol. 2012. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de

Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro– UFRJ, Escola de Química–EQ, Rio de Janeiro, 94 p.

- GINER-SANZ, J. J., LEVERICK, G. M., PÉREZ-HERRANZ, V., SHAO-HORN, Y. 2020. Salicylate method for ammonia quantification in nitrogen electroreduction experiments: The correction of iron III interference. J. Electrochem. Soc. v. 167, n. 13, 167.
- GOTTSCHALK, C., LIBRA, J. A., SAUPE, A., 2000. Ozonation of water and wastewater: a practical guide to understand ozone and its application. WileyVCH, Weinheim.
- GRACIANO, V.A. *et al.* Remediação de um solo contaminado com petróleo por oxidação química. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 36, p. 1656-1660, 2012.
- GUI, Y., Guo, S., Lv, Y., Li, H., Zhang, J., & Li, J. Coactivation of Hydrogen Peroxide Using Pyrogenic Carbon and Magnetite for Sustainable Oxidation of Organic Pollutants. Environmental Science & Technology, 2019.
- HABER, Fritz; WILLSTÄTTER, Richard. Unpaarigkeit und Radikalketten im Reaktionsmechanismus organischer und enzymatischer Vorgänge. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), v. 64, n. 11, p. 2844-2856, 1931.
- HAMPER, Martin J. Manufactured gas history and processes. Environmental forensics, v. 7, n. 1, p. 55-64, 2006.
- HE, Xi *et al.* Hydrothermal and pyrolytic conversion of biomasses into catalysts for advanced oxidation treatments. Advanced Functional Materials, v. 31, n. 7, p. 2006505, 2021.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS (IBP). Processamento e Especificação do Gás Natural. Reunião com Comitê 2 do Grupo de Trabalho do Programa Gás para Empregar (GT-GE), 2023. Disponível em 18 de maio de 2024. Acessado às 8h15.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). (2020). World Energy Outlook 2020. Paris: IEA.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). (2023). Gas Processing Handbook. Paris: IEA.
- KANG, Yun Whan; HWANG, Kyung-Yub. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. Water research, v. 34, n. 10, p. 2786-2790, 2000.
- KHAN, Mohd Shariq; KARIMI, I. A.; WOOD, David A. Retrospective and future perspective of natural gas liquefaction and optimization technologies contributing to efficient LNG supply: A review. Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 45, p. 165-188, 2017.

- KHAN, Muhammad Kamran; PANIWNYK, Larysa; HASSAN, Sadia. Polyphenols as natural antioxidants: Sources, extraction and applications in food, cosmetics and drugs. Plant Based "Green Chemistry 2.0" Moving from Evolutionary to Revolutionary, p. 197-235, 2019.
- KRASTANOV, Albert; ALEXIEVA, Zlatka; YEMENDZHIEV, Husein. Microbial degradation of phenol and phenolic derivatives. Engineering in Life Sciences, v. 13, n. 1, p. 76-87, 2013.
- KREMER, MordechaiáL. Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 1, n. 15, p. 3595-3605, 1999.
- LEE, So Young *et al.* Molecular cloning of cDNA for pro-phenol-oxidase-activating factor I, a serine protease is induced by lipopolysaccharide or 1, 3-β-glucan in coleopteran insect, Holotrichia diomphalia larvae. European journal of biochemistry, v. 257, n. 3, p. 615-621, 1998.
- LIDE, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 95 ed. 2014. Hardcover, Edition Published by CRC Press. ISBN 0849304881. Disponível em: http://www.hbcpnetbase.com. Acesso em: 14 ago. 2024.
- LÓPEZ, A. 2004. Etude du transfert et de la réactivé de l'o one apliqués au traitement des eaux résiduaires de l'industrie textile. Tese de Doutorado. INSA, Toulouse, França.
- MA, Weiwei *et al.* Enhanced degradation of phenolic compounds in coal gasification wastewater by a novel integration of micro-electrolysis with biological reactor (MEBR) under the micro-oxygen condition. Bioresource technology, v. 251, p. 303-310, 2018.
- MAHMOUD, Amira; FREIRE, Renato S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. Química Nova, v. 30, p. 198-205, 2007.
- MARTINS, Leonardo Madeira *et al.* Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H2O2 no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 16, p. 261-270, 2011.
- MASSCHELEIN, Willy J. Ozonization manual for water and wastewater treatment. 1982.
- METCALF & EDDY *et al.* Wastewater engineering: treatment and resource recovery. McGraw Hill Education, 2014.
- MESSIAS, Raquel de Aquino. Ozonização catalítica de efluente de laticínio em processo semi-batelada com reciclo. 2015. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- MORAVIA, W.G. Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas.

Belo Horizonte, 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

- MORAVIA, W.G.; Lange, L.C.; Amaral, M.C.S. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. Química Nova, v. 34, p. 1370-1371, 2011.
- MOTA, André Luís Novais. Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo. 2010.
- MOZAIK EDUCATION (2024). 3D Phenol. https://www.mozaweb.com/en/Extra-3D_scenes-Phenol_C_H_OH-3980?&mode=directlink. Disponível em 18 de julho de 2024. Acessado às 02h45.
- MURRAY, A. R. *et al.* Phenol-induced in vivo oxidative stress in skin: evidence for enhanced free radical generation, thiol oxidation, and antioxidant depletion. Chemical Research in Toxicology, v. 20, n. 12, p. 1769-1777, 2007.
- NAGELS, Maarten et al. Pilot-scale evaluation of ozone as a polishing step for the removal of nonylphenol from tank truck cleaning wastewater. Journal of Environmental Management, v. 288, p. 112396, 2021.
- NAGUIB, Amany M. et al. Critical Review of the Fenton Oxidation Process for Industrial Wastewater Treatment. In: Proceedings of the Annual AIChE Meeting, Phoenix, AZ, USA. 2022. p. 13-18.
- NEYENS, E.; Baeyens, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. Journal of Hazardous Materials, v. 98, p. 33-50, 2003.
- NOGUEIRA, Raquel F. Pupo *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. Química nova, v. 30, p. 400-408, 2007.
- PAPOUTSAKIS, S. *et al.* Enhancement of the Fenton and photo-Fenton processes by components found in wastewater from the industrial processing of natural products: The possibilities of cork boiling wastewater reuse. Chemical Engineering Journal, v. 304, p. 890-896, 2016.
- PARSONS, Simon (Ed.). Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA publishing, 2005.
- PONTES, Ricardo FF *et al.* A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process. Journal of hazardous materials, v. 176, n. 1-3, p. 402-413, 2010.
- RICE, R. G., 1996. Applications of ozone for industrial wastewater treatment A review. Ozone: Science & Engineering. The Journal of the International Ozone Association, v. 18, n. 6, pp. 477-515.

- ROBINSON, T.; *et al.* Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology. v. 77, p. 247-255, 2001.
- ROINE, A. *et al.* Outokumpu HSC-Chemistry 6.0, for Windows. Finland: Outokumpu Research Oy, 2006.
- SAWYER, D.T.; SOBKOWIAK, A.; MATSUSHITA, T. Metal [MLx; M = Fe, Cu, Co, Mn]/Hydroperoxide-Induced Activation of Dioxygen for the Oxygenation of Hydrocarbons: Oxygenated Fenton Chemistry. Accounts of Chemical Research, v. 29, p. 409-416, 1996.
- SCHLIEMANN, Willibald; AMMER, Christian; STRACK, Dieter. Metabolite profiling of mycorrhizal roots of Medicago truncatula. PhyCOThemistry, v. 69, n. 1, p. 112-146, 2008.
- SCHNEIDER, E. E. Avaliação de um reator de leito móvel com biofilme para tratamento de efluente da indústria do petróleo, com posterior ozonização acoplada a carvão ativado granular com biofilme. 2010. 191p. Tese (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2010
- SIEDLECKA, E. M.; STEPNOWSKI, P. Phenols Degradation by Fenton Reaction in the Presence of Chlorides and Sulfates. Polish Journal of Environmental Studies, v. 14, n. 6, 2005.
- SKORONSKI, Everton *et al.* Desempenho de um reator Fenton em escala industrial aplicado à remoção de fenóis em uma planta de recuperação de resíduos da indústria de papel e celulose. Revista Ambiente & Água, v. 10, n. 4, p. 863-873, 2015.
- SPENCER, C. C. et al. Ozonization of organic compounds. The Journal of Organic Chemistry, v. 5, n. 6, p. 610-61
- STAEHELIN, J., HOIGNE, J. 1985. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. Environmental Science Technology, v. 19, pp. 1206-1213.
- TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D., 2003. Wastewater engineering: treatment and reuse. 4 ed, McGraw Hill.
- TEIXEIRA, C. P. de A. B., JARDIM, W. de F.; 2004. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Caderno Temático. UNICAMP – Instituto de Química/LQA, Campinas, v. 3, pp. 83.
- VICTER, Wagner. Desafios e oportunidades do gás natural para a região sudeste. 2023.
- VILLEGAS, Laura G. Cordova *et al.* A short review of techniques for phenol removal from wastewater. Current Pollution Reports, v. 2, p. 157-167, 2016.

- VINAYAGAM, Vignesh et al. Recent developments on advanced oxidation processes for degradation of pollutants from wastewater with focus on antibiotics and organic dyes. Environmental Research, v. 240, p. 117500, 2024.
- VON SONNTAG, C., VON GUNTEN, U., 2012. Chemistry of ozone in water and Wastewater treatment: from basic principles to applications. IWA Publishing, Londres.
- WAGENER, Angela de Luca Rebello *et al.* Avaliação de contaminantes orgânicos em águas superficiais da Bacia de Campos. In: Quimica Ambiental. Campus, 2017. p. 157-178.
- Wastewater treatment: from basic principles to applications. IWA Publishing, Londres.
- WEATHERBURN, M. W. Phenol-Hypochlorite reaction for determination of ammonia. Anal. Chem. v.39. n. 8, 971-974, 1967.
- WU, Changyong *et al.* The recent development of advanced wastewater treatment by ozone and biological aerated filter. Environmental Science and Pollution Research, v. 25, p. 8315-8329, 2018.7, 1940.
- XUE, X. Fenton-like oxidation of organic pollutants in the presence of iron (II, III) oxides. Université Henri Poincaré Nancy 1, 2009.
- ZAZO, Juan A. *et al.* Intensification of the Fenton process by increasing the temperature. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 50, n. 2, p. 866-870, 2011.
- ZHANG, Yanting *et al.* Effect of C/Fe molar ratio on H2O2 and OH production during oxygenation of Fe (II)-humic acid coexisting systems. Environmental Science & Technology, v. 56, n. 18, p. 13408-13418, 2022.

ANEXO

Parâmetros	Unidade	LD	LQ / Faixa	Incerteza	CAS	F*	Resultados	CONAMA 430 - Art.16
Nitrogênio Amoniacal	mg/L	0,003	0,01	± 17,9%	7664-41-7		14,44	20,0
Cianetos	mg/L	0,0003	0,001	± 15,2 %		1	<0,001	1,0
Cianetos livres (destiláveis por ácidos fracos)	mg/L	0,0003	0,001	± 7,3%	57-12-5	1	N.D	0,2
Cromo Hexavalente	mg/L	0,015	0,05	± 3,5%	18540-29-9	1	N.D	0,1
Cromo Trivalente	mg/L	0,003	0,01	± 3,5%		1	N.D	1,0
Sulfetos	mg/L	0,003	0,01	± 13,6%		7	0, <mark>1</mark> 6	1,0
Sólidos Sedimentáveis	mL/L	0,1	0,1	± 0,2%			N.D	1,0/Virtualmente ausentes
DBO - 5 dias	mg/L	1	1	± 9,4%			1333	Vide legislação ou norma
Partículas Flutuantes	N.A.	N.A.	N.A.				Virtualmente ausentes	Virtualmente ausentes
Índice de Fenóis	mg/L	0,03	0,1	± 4,8%		100	83,0	0,5
Fluoreto	mg/L	0,03	0,1	± 10,3%	16984-48-8	1	<0,10	10,0

Parâmetros	Unidade	LD	LQ / Faixa	Incerteza	CAS	F*	Resultados	CONAMA 430 - Art.16
Arsênio Total	mg/L	0,00003	0,0001	± 13,8%	7440-38-2	10	0,0002	0,5
Bário Total	mg/L	0,00015	0,0005	± 7,7%	7440-39-3	10	0,0372	5,0
Boro Total	mg/L	0,015	0,05	± 9,8%	7440-42-8	10	0,63	Vide legislação ou norma
Cádmio Total	mg/L	0,00015	0,0005	± 10,1%	7440-43-9	10	< 0,0005	0,2
Chumbo Total	mg/L	0,00015	0,0005	± 9,7%	7439-92-1	10	< 0,0005	0,5
Cobre Dissolvido	mg/L	0,0015	0,005	± 4,5%		10	N.D	1,0
Estanho Total	mg/L	0,0003	0,001	± 7,4%	7440-31-5	10	< 0,001	4,0
Ferro Dissolvido	mg/L	0,0015	0,005	± 13,0%	7439-89-6	10	0,044	15,0
Mercúrio Total	mg/L	0,00003	0,00009	± 5,8%	7439-97-6	10	N.D	0,01
Níquel Total	mg/L	0,0003	0,001	± 7,6%	7440-02-0	10	0,004	2,0
Prata Total	mg/L	0,00015	0,0005	± 8,7%	7440-22-4	10	N.D	0,1
Selênio Total	mg/L	0,0015	0,005	± 18,9%	7782-49-2	10	< 0,005	0,30
Zinco Total	mg/L	0,015	0,05	± 17,9%	7440-66-6	10	0,27	5,0
Manganês Dissolvido	mg/L	0,0003	0,001	± 18,8%	7439-96-5	10	N.D	1,0

Parâmetros	Unidade	LD	LQ / Faixa	Incerteza	CAS	F*	Resultados	CONAMA 430 - Art.16
Óleos Minerais	mg/L	1,5	5	± 1,7%			<5	20,0
Óleos Vegetais e Gorduras Animais	mg/L	1,5	5	± 1,7%			20	50,0
Parâmetros	Unidade	LD	LQ / Faixa	Incerteza	CAS	F*	Resultados	CONAMA 430 - Art.16
Benzeno	mg/L	0,0003	0,0011	± 17,3%	71-43-2	100	15,2370	1,2
Clorofórmio	mg/L	0,0003	0,0011	± 17,3%	67-66-3	100	N.D	1,0
Dicloroeteno Total (somatório 1,1 + 1,2 cis + 1,2 trans)	mg/L	0,000027	0,00009	± 16,7%		1	N.D	1,0
Estireno	mg/L	0,0003	0,0011	± 13,7%	100-42-5	100	N.D	0,07
Etilbenzeno	mg/L	0,0003	0,0011	± 11,4%	100-41-4	100	2,4650	0,84
Tetracloreto de Carbono	mg/L	0,0003	0,0011	± 19,0%	56-23-5	100	N.D	1,0
Tolueno	mg/L	0,0003	0,0011	± 8,6%	108-88-3	100	9,4200	1,2
Xilenos	mg/L	0,0003	0,0011	± 10,7%	1330-20-7		11,1210	1,6
1,1,2-Tricloroeteno	mg/L	0,0003	0,0010	± 19,0%	79-01-6	100	N.D	1,0

Parâmetros	Unidade	LD	LQ / Faixa	Incerteza	CAS	Resultados	CONAMA 430 - Art.16
рН	N.A.	N.A.	1 - 13	± 4,1%		5,98	Entre 5,0 a 9,0
Temperatura de Campo	°C	N.A	1 - 70		Temperatura de Campo	23,7	Inferior a 40

Tabela de caracterização do efluente de descarte da UPGN recebido no laboratório. Fonte: Petrobras (2024)