

## Análise da Degradação e Mineralização do Fenol Via Processo Oxidativo Avançado para Reuso de Efluentes na indústria do Petróleo

K. S. Silva<sup>1</sup>, L. E. M. C. Zaidan<sup>2</sup>, D.C. Napoleão<sup>2</sup>, F. F. S. Dias<sup>1</sup>, Y. B. Brandão<sup>3</sup>, J. G. A. Pacheco Filho<sup>1</sup>, C. M. B. M. Barbosa<sup>3</sup>, M. Benachour<sup>1</sup>, V. L. da Silva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Engenharia Química/Laboratório de Tecnologias Limpas/Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife-Pe, Brasil*

<sup>2</sup>*Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Engenharia Química/Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade/Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife-Pe, Brasil*

<sup>3</sup>*Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Engenharia Química/Laboratório de Processos Catalíticos/Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife-Pe, Brasil*

leazaidan@yahoo.com.br

(Recebido em 01 de março de 2014; aceito em 19 de julho de 2014)

As atividades industriais, mineração e agricultura são emissores importantes de poluentes tóxicos, sendo a indústria do petróleo, uma grande geradora de efluentes tóxicos. O fenol é um dos compostos encontrados nestes efluentes, é perigoso e mortal em mínimas concentrações. Os métodos tradicionais de tratamento de água não podem mineralizá-lo, técnicas tais como processos oxidativos avançados vem sendo estudadas. Este trabalho utilizou o processo de foto-Fenton aplicando um reator fotoquímico de bancada para o tratamento de uma solução aquosa de fenol de 100mg.L<sup>-1</sup>. A degradação do composto e a mineralização foram analisadas através de cromatografia líquida de alta eficiência e do Carbono Orgânico Total (COT), respectivamente. Obteve-se uma degradação de 100% de conversão do fenol e 92% do TOC após 2 horas de reação.

Palavras-chave: efluente, fenol, foto-Fenton

### **Analysis of the Degradation and Mineralization of Phenol Via Advanced Oxidative Process for Wastewater Reuse in the oil industry.**

Industrial activities, mining and agriculture are important emitters of toxic pollutants, the oil industry being a major generator of toxic effluents. Phenol is one of the compounds found in these effluents, is dangerous and lethal in minute concentrations. Traditional methods of water treatment can not mineralized it, and studied techniques such as advanced oxidation processes. This work used photo-Fenton process using photochemical reactor bench for treating an aqueous solution of phenol 100mg.L<sup>-1</sup>. The degradation of the compound and the mineralization were analyzed via liquid chromatography High Efficiency Total Organic Carbon (TOC). Obtained was a degradation of 100% conversion of the phenol and 92% of the TOC after 2 hours of reaction.

Keywords: effluent, phenol, photo-Fenton

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria petrolífera é de grande importância no desenvolvimento de uma região, pois está diretamente ligada a outras indústrias como a de produção de plásticos, combustíveis, borrachas e óleos lubrificantes. Os efluentes de plantas industriais, tais como coquearias, refinarias de petróleo, petroquímica básica e produtoras de resinas frequentemente contêm compostos fenólicos [1].

A indústria do petróleo brasileira cresceu 1,6% no ano de 2011 no que diz respeito ao volume produzido de barris de óleo por dia (boed), significando um total de 2.376.359 boed. Tal crescimento atinge diretamente o volume de água contaminada, visto que em alguns poços

maduros a razão água/óleo (RAO) é de até 90% do óleo extraído, ou seja, a cada 1 barril de óleo são produzidos 9 barris de água contaminada [2].

Apesar da importância do petróleo na economia mundial, a questão ambiental que permeia sua produção deve ser sempre bem avaliada devido à composição de seus resíduos e do próprio petróleo que é constituído, sendo necessário e importante focar na questão ambiental [3].

O petróleo possui uma complexidade química bastante elevada com uma imensa gama de componentes, sendo formado principalmente de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos [3]. Entre seus compostos se destacam o benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno, os chamados BTEX, e fenóis [4].

Dentre estes poluentes, o fenol e seus derivados representam uma ameaça significativa ao meio ambiente devido à sua toxicidade [5], estabilidade de bioacumulação e a capacidade de permanecer no ambiente por longos períodos. Este composto é altamente tóxico, carcinogênico e alergênico, causando danos consideráveis saúde humana, além de causar ameaças ao ecossistema em massas de água [6]. Desse modo, sua determinação e remoção do meio ambiente são de grande importância para garantir uma melhor qualidade, sobretudo das águas, quer sejam superficiais ou subterrâneas [7].

Leis cada vez mais rígidas vêm sendo criadas, objetivando limitar a quantidade de contaminantes nos efluentes para descarte. A Agência de Proteção Ambiental determina que a concentração máxima de fenol permitida em água potável e mineral seja de  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ , menor que  $1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  em águas superficiais e  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  para o sistema de esgoto [8]. Pesquisadores verificaram a presença de fenol em efluentes dessas indústrias<sup>1</sup> em concentrações que variam de 80 a  $123 \text{ mg.L}^{-1}$ .

As técnicas convencionais aplicadas para tratamento destes efluentes são físico-químicas e mecânicas, geralmente, associadas ao tratamento biológico. Os tratamentos convencionais incluem separação gravitacional, centrifugação, aplicação de coagulantes, centrifugação, flotação, filtração, adsorção com carvão ativado entre outros [9]. Essas técnicas convencionais conseguem remover do efluente o óleo livre e emulsionado, os sólidos em suspensão, além de reduzir a DBO quando associado ao tratamento biológico. Porém, a aplicação do processo biológico é inadequada quando o efluente contém componentes recalcitrantes e de alta toxicidade, como a fração aromática proveniente dos compostos orgânicos dissolvidos [9].

Avanços nos tratamentos físico-químicos de águas residuárias têm levado à consolidação das técnicas fotoquímicas na degradação oxidativa de compostos orgânicos dissolvidos e dispersos no meio aquoso [10]. Estas técnicas são referidas como Processos Oxidativos Avançados (POA), baseiam-se na formação de radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ) de alto poder oxidante. A eficiência dos POA é fortemente influenciada pela qualidade do efluente a ser tratado, devendo-se considerar fatores como: concentração do substrato, temperatura, pH, absorção da luz ultravioleta (UV), taxa de emissão de fótons [11].

O processo foto-Fenton é um dos tipos de POA mais empregados. Este emprega o peróxido de hidrogênio para a formação espontânea de radicais livres na presença de íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ), sendo este oxidado a íons férricos ( $\text{Fe}^{+3}$ ). Verifica-se que na presença de luz ocorre a regeneração dos íons férricos para íons ferrosos [12].

Já foi constatado que ao empregar radiação UV com comprimentos de onda abaixo de 400nm a geração de radicais hidroxilas ocorre a partir da ação de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A Equação 1 mostra o mecanismo aceito para a fotólise do peróxido de hidrogênio [13].



Com o excesso de peróxido no meio, considerando a Equação 1, têm-se também altas concentrações de  $\cdot\text{OH}$ , esta combinação acarreta reações competitivas inibindo o efeito da degradação. Os radicais hidroxilas reagem de acordo com as Equações 2 a 5.



Um dos fatores que mais influencia na velocidade de degradação do processo foto-Fenton é o pH. Pesquisadores afirmam que o pH ótimo fica em entre 2 e 4[14], enquanto existem estudos que afirmam ser o pH ótimo para este processo igual a 3[15].

No que diz respeito à degradação de fenol frente aos POA, estudo [16] utilizando um reator de sucção conseguiu alcançar degradação de 80% do composto por um período de 29 minutos com o borbulhamento de ozônio a uma concentração de  $3,2 \text{ mg.L}^{-1}$ . Outros pesquisadores relataram que ao utilizar um reator anular de rotação, obtiveram 70% de degradação do fenol [17].

Quanto à conversão de COT, pesquisadores ao utilizar um reator de leito fluidizado empregando como catalisador óxido de ferro ativado mais peróxido obtiveram cerca de 96% de mineralização após 180 minutos [12]. Outro estudo empregando sistema UV/TiO<sub>2</sub>-673 conseguiu obter 83% de mineralização do COT após 4 horas de reação[18].

Para que se reduza o número de experiências ou repetições e melhore a confiabilidade e qualidade da informação obtida através dos resultados, podem-se aplicar técnicas de planejamento de experimentos [19].

Planejar experimentos é definir uma sequência de coletas de dados experimentais para atingir certos objetivos. Dentre os métodos de planejamento experimental disponíveis na literatura, o planejamento fatorial é o mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência, sendo que em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas[20].

Deste modo, através dos planejamentos de experimentos, é possível se obter informações daqueles efeitos mais importantes e retirar, na maioria das vezes, resultados confiantes e significativos [21].

Esse trabalho tem como objetivo utilizar o POA foto-Fenton para degradar fenol presente em efluentes para reuso de água na indústria do petróleo.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Processos Oxidativos Avançados: Reator Anular de Bancada

Inicialmente foi preparada uma solução aquosa a partir de um padrão de fenol (Carlos Erba), a uma concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . Foram pesados 0,5 g do padrão em balança analítica com precisão de 4 casas decimais; este foi diluído em água deionizada e transferido para balão volumétrico com capacidade para 5 L. Esta solução foi submetida à degradação em reator anular de bancada (Figura 1). Este promoveu a irradiação através de uma lâmpada de alta pressão de mercúrio (Phillips) com potência igual a 125 W.

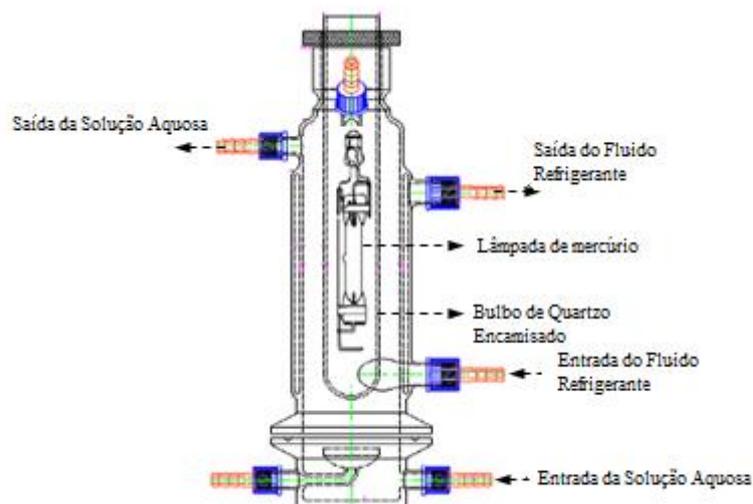


Figura 1: Esquema do reator anular utilizado na degradação de fenol. [30]

Para circulação da solução aquosa contendo fenol foi utilizada uma bomba centrífuga com vazão de  $6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . A dosagem de peróxido ao longo do processo foi realizada com auxílio de uma bomba peristáltica. Ao coletar cada uma das amostras adicionou-se imediatamente uma solução inibidora de NaOH (0,1M),  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (0,1M) e KI (0,1 M) 1:1:1, garantindo assim a parada da reação.

Para uma melhor avaliação dos resultados, bem como dos fatores que influenciam na reação foi utilizada a técnica de planejamento de experimentos.

## 2.2. Planejamento de Experimentos: Análise Estatística

Os testes foram realizados com base em um planejamento experimental  $2^2$ , sendo as variáveis estudadas: concentração de peróxido de hidrogênio e a concentração inicial de íon ferroso. Em seguida foi feito um delineamento composto central rotacional (DCCR) também conhecido como planejamento estrela com expansão dos pontos estudados (+1,41 e -1,41) para melhor análise da degradação do fenol.

Assim foram utilizados 4 pontos fatoriais ( $2^2$ ), 4 pontos axiais ( $2 \times n$ ) com 3 pontos centrais (3 replicatas) para avaliar a degradação do fenol. Para o estudo da mineralização do carbono orgânico total, foram realizados 7 experimentos, composto por 4 pontos fatoriais e 3 pontos centrais.

As análises das concentrações de fenol foram realizadas através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), cujo método utilizado seguiu as seguintes condições operacionais: fase móvel água (60%) e Metanol para CLAE (40%); temperatura do forno igual a  $40^\circ\text{C}$  e coluna Phenomenex Luna C18(2) com dimensões de  $150 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ , 100A. As determinações de COT foram feitas com base na subtração de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI), empregando catalisador de alta sensibilidade ( $4 \mu\text{gC}\cdot\text{L}^{-1} - 25.000 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Os equipamentos utilizados para tais análises foram: 1) CLAE (Shimadzu SS-550), 2) TOC-VCSH (Shimadzu).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Processos Oxidativos Avançados: Reator Anular de Bancada

Os resultados obtidos para os percentuais de degradação do fenol (análise via CLAE) e da conversão de COT, utilizando planejamento simples e planejamento fatorial rotacional, respectivamente, encontram-se dispostos na Tabela 2. Vale ressaltar que o tempo total de reação foi de 120 minutos. Esta Tabela apresenta ainda a descrição dos níveis dos fatores utilizados para as variáveis estudadas ( $[\text{H}_2\text{O}_2]$  e  $[\text{Fe}^{2+}]$ ).

A análise da Tabela 2 permite verificar que o melhor resultado obtido, tendo em vista a degradação do fenol e mineralização da matéria orgânica ocorreu no ensaio 3, o qual foi realizado nas seguintes condições:  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2700 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Nesse experimento obteve-se 100,00% de degradação do fenol e 92,30% de conversão de COT.

**Tabela 2** – Percentuais de degradação do fenol e conversão de COT após POA.

Exp.	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>+2</sup> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	CLAE (%)	COT (%)
1	300 (-1)	10 (-1)	99,39	61,17
2	300 (-1)	90 (+1)	99,43	36,00
3	2700 (+1)	10 (-1)	100,00	92,30
4	2700 (+1)	90 (+1)	100,00	90,12
5	192 (-1,41)	50 (0)	98,60	-
6	3192 (+1,41)	50 (0)	100,00	-
7	1500 (0)	6,4 (-1,41)	99,79	-
8	1500 (0)	106,4 (+1,41)	99,72	-
9	1500 (0)	50 (0)	99,75	87,50
10	1500(0)	50(0)	99,89	87,40
11	1500(0)	50(0)	99,62	87,45

### 3.2. Planejamento de Experimentos: Análise Estatística

A análise estatística assim como os cálculos dos efeitos dos fatores e as interações entre eles foram realizados com auxílio do programa *Statistica* 6.0. Estes identificaram quais dos efeitos foram estatisticamente significativos para 95% de confiança nos níveis estudados, conforme pode ser observado na Carta de Pareto apresentada na Figura 2. Os resultados apresentados nesta Figura referem-se aos percentuais de conversão de COT.

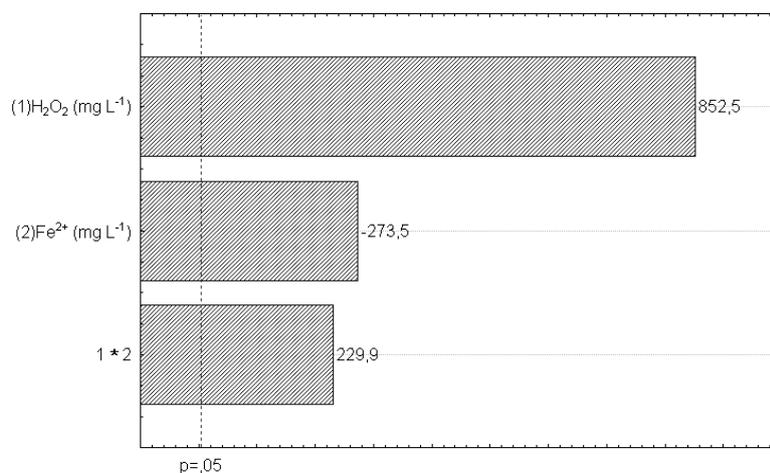


Figura 2: Carta de Pareto referente à conversão de COT.

O estudo da Figura 2 mostra que os efeitos principais ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e [Fe<sup>2+</sup>]), bem como a interação entre eles foram estatisticamente significativos. Verifica-se que o efeito principal [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] apresentou valor positivo (852,50), indicando que ao aumentar a concentração promove-se uma maior mineralização da matéria orgânica. Entretanto, o efeito principal concentração de íon ferroso apresentou valor negativo (-273,50), mostrando que uma menor concentração dessa substância conduz a um maior percentual de conversão do COT. Para uma análise detalhada da interação dos dois fatores foi construído o gráfico de superfície (Figura 3).

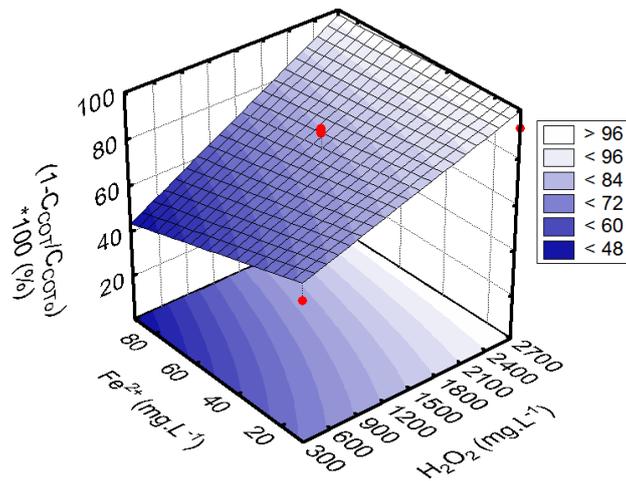


Figura 3: Análise do efeito de interação  $[H_2O_2]$  e  $[Fe^{2+}]$ .

A análise da Figura 3 mostra que o percentual de conversão de COT aumenta quando se combina o menor nível de  $[H_2O_2]$  com o maior nível de  $[Fe^{2+}]$ .

O estudo da Figura 4 mostra que a concentração de peróxido foi estatisticamente significativo, para um intervalo de confiança de 95%, apresentando valor positivo (8,28), mostrando que quanto maior a concentração de peróxido maior será a degradação do contaminante.

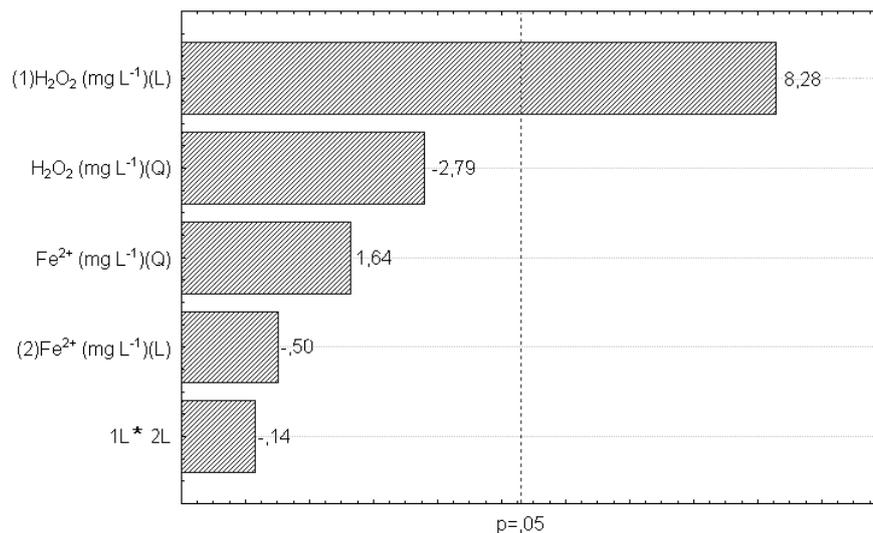


Figura 4: Carta de Pareto referente à degradação do fenol.

Os resultados obtidos foram satisfatórios visto que na literatura [22] foi obtida uma degradação aproximada de fenol de 93% utilizando processo de ozonização após 120 minutos de reação. Segundo pesquisadores [23] a degradação de fenol encontrada para o composto foi cerca de 80% com o processo UV/ $H_2O_2$  em 300 minutos de reação.

Outros pesquisadores utilizaram um reator termostático cilíndrico de 150 mL de capacidade aplicando o processo foto-Fenton para degradar efluente de uma indústria têxtil contendo compostos fenólicos. Sob condições ideais:  $[H_2O_2] = 2500$  mg/L e  $[Fe(II)] = 100$  mg/L em 120 min de tratamento resultou numa redução de 76,3% de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e 70,4% de COT, respectivamente [24].

O DCCR proporcionou uma expansão no planejamento experimental explorando os resultados para a obtenção do ponto ótimo no experimento de degradação do fenol. Com a execução de todo o planejamento experimental foi possível obter a superfície de resposta para

degradação de fenol através de análise de CLAE (ver Figura 5) obtendo-se degradação percentual de fenol igual a 100%.

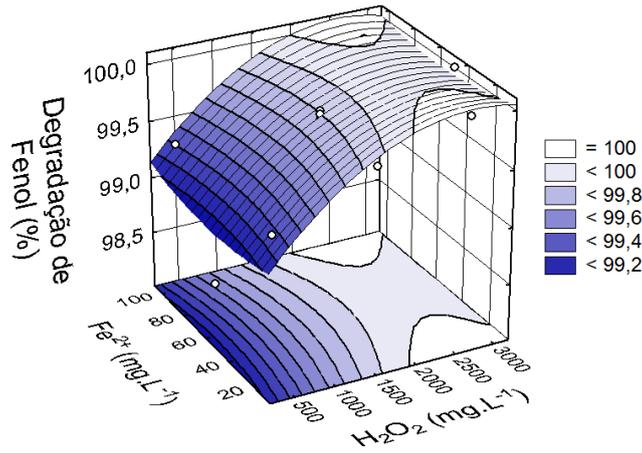


Figura 5: Superfície de resposta da degradação do fenol por CLAE.

Na Figura 5 pode ser verificado que 100% de degradação de fenol quando trabalhado com concentrações de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  e  $2500 \text{ mg.L}^{-1}$  para  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O experimento pode ser considerado eficaz por se usar quantidades abaixo do estipulado pela resolução do CONAMA 437/2011 (Conselho Nacional do Meio Ambiente) a qual determina uma concentração máxima de  $15 \text{ mg.L}^{-1}$  de íons ferroso lançados no efluente.

#### 4. CONCLUSÃO

A utilização do processo foto-Fenton aplicado a degradação de fenol em um reator anular com lâmpada de alta pressão de mercúrio para reuso de água na indústria do petróleo, demonstrou bastante eficiente, com degradação completa do fenol e mineralização de 92% do carbono orgânico total após 120 minutos de reação utilizando  $2700 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ . Obteve-se um excelente resultado com relação à concentração inicial de íons ferroso, utilizando-se concentrações abaixo da concentração máxima normativa pelo CONAMA 437/2011 que é de  $15 \text{ mg.L}^{-1}$  de íons ferroso lançados no efluente.

Análises complementares de HPLC, para determinação dos intermediários formados durante todo o processo podão ser realizadas para complementar os resultados, porém com as análises de COT já realizada pode-se afirmar que com 92% de remoção de COT os intermediários formados também foram proporcionalmente mineralizados.

Com os resultados obtidos pode-se concluir que o POA foto-Fenton é uma alternativa eficiente para o tratamento de efluentes, possibilitando o reuso do mesmo na indústria do petróleo. Nas condições estudadas não será preciso nenhum outro tratamento complementar, pois com 100% do fenol degradado e cerca de 92% do COT mineralizados o efluente está dentro nas normas do EPA e CONAMA 437/2011.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PRH-28/ANP, CAPES (FCT e MES Cuba), CNPq (INCTAA) e FACEPE (NUQAAP).

1. BRITTO, J. , M.; RANGEL, M., C.; Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais, *Química Nova*, v. 31, p. 114-122, 2008.
2. <http://www.petrobras.com.br/pt/noticias/nossa-producao-de-petroleo-e-gas-cresceu-2-3-em-marco/>>, acessada em Abril de 2011.

3. MOTA, A., L., N., Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo, *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2010.
4. STEPNOWSKI, P., SIEDLECKA, E. M., BEHREND, P., JASTORFF, B., Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater, *Water Research* ., v. 36, p. 2167-2172, 2002.
5. KAVITHA V., PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, v. 55, p. 1235-1243, 2004.
6. ABDELWAHAB, O.; AMIN, N. K.; EL-ASHTOUKHY, E. S. Z. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *Journal of Hazardous of Materials*, v. 163, p. 71-716, 2009.
7. LATHASREE, S.; RAO, N.; SIVASHANKAR, B.; SADASIVAM, V.; RENGARAJ, K.; Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.223, p. 101-105, 2004.
8. PARDESHI, S.K.; PATIL, A.B.; A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar light, *Solar Energy*, v.82, p.700.-705, 2008.
9. YANG, S.; ZHU, W.; WANG, J.; CHEN, Z.; Catalytic wet air oxidation of phenol over CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst in the batch reactor and the packed-bed reactor. *Journal. Hazardous Materials*, v. 153, p.1248-1253, 2008.
10. BOLAÑOS, M. L.R.; VARESCHE, M. B. A.; ZAIAT, M.; FORESTI, E.; Phenol degradation in horizontal-flow anaerobic immobilized biomass (HAIB) reactor under mesophilic conditions. *Water Science and Technology*, v.44, p.167-174, 2001.
11. HASAN, D. B.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Oxidative mineralisation of petroleum refinery effluent using Fenton-like process. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, p. 298-307, 2012.
12. YAVUZ, Y.; KOPARAL, A. S.; OGUTVEREN, U. B. Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, p.296-302, 2006.
13. SAIEN, J., NEJATI, H. Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions. *Journal Hazardous Materials*, v. 148, p. 491-495, 2007.
14. DIAS, F. F. S.; PACHECO, J. G. A.; CHIAVONE-FILHO, O. Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Foz do Iguaçu, Brasil, 2010.
15. OPPENLANDER, T. Photochemical Purification of Water and Air, *Wiley-VCH*, v. 67, p.111, 2003.
16. HUANG, Y.; HUANG, Y.; TSAI, H.; CHEN, H. Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 41, p. 699-704, 2010.
17. GUIMÉNEZ, J. , ESPLUGAS, S., CONTRERAS, S., PASCUAL, E., RODRÍGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, v. 36, p. 1034-1042, 2002.
18. PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.47, p. 219-256, 2004.
19. GOB, S.; OLIVEROS, E. ; BOSSMANN, S. H.; BRAUN, A. M.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. ; *Chem. Eng. Process.*, 1999, 38, 373.
20. SOUZA, K.R. Degradação foto-Fenton de carbono orgânico total em efluentes da indústria de beneficiamento de castanha de caju. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil, 2005.
21. WU, Z.; FRANKE, M.; ONDRUSCHKA, B.; ZHANG, Y.; REN, Y., BRAEUTIGAM, P.; WANG, W. J. Enhanced effect of suction-cavitation on the ozonation of phenol . *Journal of Hazardous Materials*. v. 190, p. 375-380, 2011.
22. SUBRAMANIAN, M.; KANNAN, A. Photocatalytic degradation of phenol in a rotating anular reactor. *Chemical. Engineering Science*. v,65, p. 2727-2740, 2010.
23. SILVA, C. S. C.G. Synthesis Spectroscopy and Characterization of Titanium Dioxide Based Photocatalysis for the Degradative Oxidation of organic pollutants. *Tese de Doutorado*, Universidade do Porto, Portugal, 2008.
24. TORRADES, F.; GARCÍA-MONTAÑO, J. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. *Dyes and Pigments*, v.100, p.184-189, 2014.
25. Silva, M. B. *Projeto de experimentos*.  
[http://www.eel.usp.br/copg/des\\_arq/messias/IntroduoProjeto%20ExpSilva](http://www.eel.usp.br/copg/des_arq/messias/IntroduoProjeto%20ExpSilva), 2007; Rodrigues, M. I.; Iemma, A. F. *Planejamento de experimentos e otimização de processos*, São Paulo, Brasil, 2009.

26. BARROS NETO, B. Planejamento e otimização de experimentos. UNICAMP, Campinas, P.66, 1996.
27. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos. 2010.
28. NARESH, N. M.; PANDIT, A. B. Effect of additives on ultrasonic degradation of phenol. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 13, p. 165-174, 2006.
29. HUANG, C. P.; HUANG, Y. H. Application of na active immobilized iron oxide with catalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fot the mineralisation of phenol in a batch photo-fluidized bed reactor. *Applied Catalysis A: General*, 2009.
30. SILVA, K. S.; DIAS, F. F. S.; ZAIDAN, L. E. M. C.; PACHECO-FILHO, J. G. A.; BRANDÃO, Y. B.; LIRA, E. S.; SILVA, V. L. Otimização de Processos Oxidativos Avançados por Foto-Fenton Para Reuso de Água da Indústria de Petróleo. *Anais do 6º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás*.