



## MODELO CINÉTICO VERSÁTIL DE OXIDAÇÃO BASEADO EM DADOS DE DQO E COT: APLICAÇÃO À DEGRADAÇÃO DE FENOL PELO PROCESSO FENTON

Valnei V. S. Vieira<sup>1</sup> e Bruno M. Wenzel<sup>2</sup>

**Resumo:** As dificuldades dos processos convencionais de tratamento de águas residuárias em degradar compostos com características recalcitrantes têm impulsionado pesquisas de processos oxidativos avançados (POAs). Os POAs são baseados na formação *in situ* de radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ), que possui alto poder oxidante, promovendo a degradação dos poluentes. Para um dimensionamento racional destas operações, torna-se importante o conhecimento das velocidades de transformação dos compostos envolvidos. Neste trabalho foi proposto e ajustado um novo modelo cinético para os POAs capaz de utilizar dados de demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT). Foi proposta uma interpretação dos significados reacionais destes parâmetros, permitindo o estabelecimento de relações com as seguintes espécies genéricas: matéria orgânica (MO), carbono orgânico (CO) e carbono recalcitrante (REC). A validação do modelo foi realizada com base em dados experimentais de degradação de fenol pelo processo Fenton obtidos na literatura. O ajuste dos dados experimentais ao modelo foi realizado por meio de um algoritmo para minimização da função objetivo dos mínimos quadrados, utilizando a solução de um sistema de equações diferenciais ordinárias. Foram comparados os valores preditos pelo modelo com os dados experimentais do comportamento de  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $H_2O_2$ , DQO e COT ao longo do tempo. Os coeficientes de determinação mostraram um satisfatório ajuste e forneceram os valores de três constantes cinéticas das reações de oxidação propostas.

**Palavras-chave:** Processos oxidativos avançados. Fenton. Fenol. Cinética reacional. Carbono orgânico total. Demanda química de oxigênio.

### 1 Introdução

Em função do atual padrão de consumo da sociedade, o setor industrial tem atendido a uma crescente demanda por diferentes produtos. Com isto, as águas residuais geradas tanto nos processos produtivos como no meio urbano, têm apresentado um aumento na presença de compostos de difícil degradação biológica nos sistemas convencionais de tratamento de água e de efluentes, como por exemplo, os compostos refratários ou recalcitrantes. Entre outros produtos e processos cita-se fármacos, tintas, resinas, pesticidas, carvão e produtos de origem petroquímica (GONZÁLEZ-MUÑOZ et al., 2003; MIRZAEI et al., 2017).

Uma problemática bastante estudada é o caso de águas residuais com elevadas concentrações de compostos fenólicos. Em vista do elevado potencial toxicológico do fenol e ainda a característica de recalcitrância, diversas técnicas têm sido empregadas para a degradação de fenol em águas residuárias (VILLEGAS et al., 2016).

Para a degradação de compostos com características recalcitrantes, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) estão entre os mais estudados (GOI; TRAPIDO, 2002; BRILLAS et al., 2004; ZAZO et al., 2005, 2009; GIROTO et al., 2008; ATMACA, 2009; NITOI; ONCESCU; OANCEA, 2013; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; GÜERE, 2014). Os POAs são capazes de degradar contaminantes recalcitrantes como o fenol, utilizando-se da geração *in situ* de radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ), tendo potencial para promover até mesmo sua completa mineralização.

Os estudos cinéticos dos POAs disponíveis na literatura são conduzidos e desenvolvidos de diversas maneiras. Alguns autores (BURBANO et al., 2005; MODIRSHAHLA; BEHNAJADY, 2006; NITOI; ONCESCU; OANCEA, 2013; WANG et al., 2015a, 2015b) investigaram modelos polinomiais de pseudo-ordem para a lei de velocidades de consumo dos compostos alvo de estudo, sejam eles matéria orgânica em

<sup>1</sup> E-mail: valneistekichvieira@gmail.com

<sup>2</sup> E-mail: bruno.wenzel@uffs.edu.br

Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) – Campus Cerro Largo, Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Rua Jacob Reinaldo Haupenthal, 1580, Bairro São Pedro, CEP: 97900-000, Cerro Largo – RS, Brasil.

geral ou moléculas específicas. Entretanto, nesta classe de modelos, os efeitos de todas as condições reacionais são difíceis de serem levados em consideração. Outra classe de trabalhos visa o estabelecimento de rotas reacionais de degradação dos compostos por meio da identificação analítica de intermediários (VAUTIER; GUILLARD; HERRMANN, 2001; FLOX et al., 2006; ZHU et al., 2012; NITOI; ONCESCU; OANCEA, 2013; DIAO et al., 2017).

Com base nos mecanismos reacionais de degradação dos compostos em estudo, parâmetros operacionais e cinéticos das diversas reações, incluindo as reações de formação do radical hidroxila, alguns autores desenvolveram modelos complexos, como se observa em Pontes et al. (2010), Zazo et al. (2009), Kang, Lee e Yoon (2002), e Beltran de Heredia et al. (2001) e para a degradação de fenol pelo processo Fenton destaca-se o trabalho de Kušić et al. (2006).

Entretanto boa parte da produção científica da área dos POAs utiliza como medida de resposta do processo alguns parâmetros indicativos da qualidade das águas residuárias, como a demanda química de oxigênio (DQO), o carbono orgânico total (COT), entre outros, e medem a cinética de degradação baseada nestes termos (LANGE et al., 2006; HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009; MAEZONO et al., 2011; SEIBERT et al., 2017).

Neste contexto, o presente trabalho apresenta o desenvolvimento de um modelo cinético versátil para aplicação em processos oxidativos avançados. A principal contribuição consiste na interpretação das variáveis COT e DQO em termos de significados reacionais. Com isto é possível integrar a cinética reacional de formação de radicais hidroxilas com a cinética de degradação baseada genericamente em dados de COT e DQO. Para validação do modelo foram utilizados dados experimentais da degradação de fenol em processo Fenton do trabalho de Hermosilla, Cortijo e Huang (2009).

Além das reações típicas do processo Fenton, com constantes cinéticas já estabelecidas na literatura, para a degradação de fenol (matéria orgânica) foram estabelecidas mais três reações sequenciais

genéricas: (i) matéria orgânica (MO) se transformando em carbono orgânico (CO); (ii) CO se degradando em carbono recalcitrante (REC) e mineralizando carbono ( $\text{CO}_2$ ); (iii) mineralização de REC. Para as variáveis reacionais genéricas MO, CO e REC foram estabelecidas relações com a DQO e COT. As três constantes reacionais do modelo de oxidação proposto foram ajustadas com base em um método de otimização não-linear para minimização da função objetivo dos mínimos quadrados. A solução do modelo cinético estruturado, acoplado ao balanço material do reator em batelada, envolveu a solução numérica de um sistema de equações diferenciais ordinárias.

## 2 Metodologia

### 2.1 Desenvolvimento do modelo cinético

O modelo proposto neste trabalho envolve a aplicação das reações de geração do radical hidroxila no processo Fenton acoplado às reações de oxidação da matéria orgânica. Enquanto as reações envolvidas no processo Fenton são bem estabelecidas na literatura, neste trabalho foi proposto um mecanismo de degradação genérico para a oxidação da matéria orgânica. É apresentada uma relação entre a demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT) com as variáveis utilizadas nas reações de oxidação (matéria orgânica, MO, carbono orgânico, CO e carbono refratário, REC).

#### 2.1.1 Reações Fenton

Para o desenvolvimento do modelo foram utilizadas 5 reações Fenton, que representam o processo de geração do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) e seu consumo, consumo de ferro II ( $\text{Fe}^{+2}$ ) e sua regeneração (reação Fenton-Like), formação de ferro III ( $\text{Fe}^{+3}$ ), e o consumo do reagente peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). As reações consideradas no modelo podem ser verificadas na Tabela 1, onde também são apresentadas as velocidades de reação, velocidades relativas e as constantes reacionais utilizadas.

Tabela 1 - Reações Fenton e suas respectivas velocidades, velocidades relativas de reação e valor das constantes reacionais

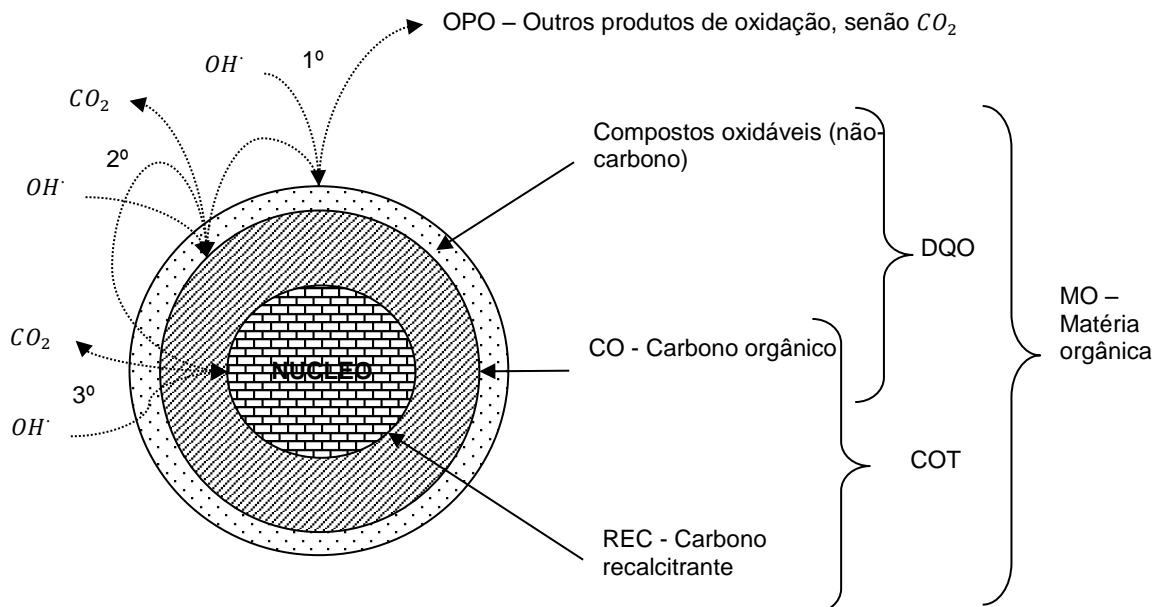
Nº	Reação	Velocidade específica de reação	Velocidades relativas da reação	Constante reacional (L/mol s)	Referência	Eq.
1	$Fe^{2+} + H_2O_2 \xrightarrow{k_1} Fe^{3+} + OH^- + \bullet OH$	$-r_{H_2O_2,1}$ $= k_1 C_{Fe^{2+}} C_{H_2O_2}$	$\frac{r_{H_2O_2,1}}{-1} = \frac{r_{Fe^{2+},1}}{-1} = \frac{r_{Fe^{3+},1}}{1} = \frac{r_{OH^-,1}}{1}$ $= \frac{r_{OH^-,1}}{1}$	$k_1 = 76$	Burbano et al. (2005)	(1)
2	$Fe^{2+} + \bullet OH \xrightarrow{k_2} Fe^{3+} + OH^-$	$-r_{OH^-,2} = k_2 C_{Fe^{2+}} C_{OH^{\bullet}}$	$\frac{r_{OH^-,2}}{-1} = \frac{r_{Fe^{2+},2}}{-1} = \frac{r_{Fe^{3+},2}}{1} = \frac{r_{OH^-,2}}{1}$	$k_2 = 3.2 \times 10^8$	Kang, Lee e Yoon (2002)	(2)
3	$H_2O_2 + Fe^{3+} \xrightarrow{k_3} Fe^{2+} + \bullet HO_2 + H^+$	$-r_{H_2O_2,3}$ $= k_3 C_{H_2O_2} C_{Fe^{3+}}$	$\frac{r_{H_2O_2,3}}{-1} = \frac{r_{Fe^{3+},3}}{-1} = \frac{r_{Fe^{2+},3}}{1} = \frac{r_{HO_2^{\bullet},3}}{1}$ $= \frac{r_{H^+,3}}{1}$	$k_3 = 1.0 \times 10^{-2}$	Kang, Lee e Yoon (2002)	(3)
4	$\bullet HO_2 + Fe^{3+} \xrightarrow{k_4} O_2 + Fe^{2+} + H^+$	$-r_{HO_2^{\bullet},4}$ $= k_4 C_{HO_2^{\bullet}} C_{Fe^{3+}}$	$\frac{r_{HO_2^{\bullet},4}}{-1} = \frac{r_{Fe^{3+},4}}{-1} = \frac{r_{Fe^{2+},4}}{1} = \frac{r_{H^+,4}}{1}$	$k_4 = 3.1 \times 10^5$	Kang, Lee e Yoon (2002)	(4)
5	$H_2O_2 + \bullet OH \xrightarrow{k_5} \bullet HO_2 + \bullet HO_2$	$-r_{H_2O_2,5}$ $= k_5 C_{H_2O_2} C_{OH^{\bullet}}$	$\frac{r_{H_2O_2,5}}{-1} = \frac{r_{OH^{\bullet},5}}{-1} = \frac{r_{HO_2^{\bullet},5}}{1}$	$k_5 = 2.7 \times 10^7$	Kang, Lee e Yoon (2002)	(5)

### 2.1.2 Reações de oxidação

O mecanismo de reação proposto neste trabalho considera 3 reações consecutivas de degradação utilizando o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Inicialmente a matéria orgânica original (MO) gera produtos inorgânicos de oxidação (OPO), liberando carbono orgânico (CO). A oxidação do carbono orgânico (CO) gera  $\text{CO}_2$ , resultando em uma parcela de carbono refratário/recalcitrante (REC). A oxidação do REC, por sua vez, gera a mineralização do carbono ( $\text{CO}_2$ ). Os OPO também podem ser definidos como a quantidade de oxigênio utilizada na geração de outros produtos de oxidação, além do  $\text{CO}_2$ . São exemplos de outros produtos de oxidação:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_3^-$  (FLOX et al., 2006).

Na ilustração da Figura 1 está apresentada uma analogia do esquema proposto com um modelo de núcleo. O mecanismo infere que a matéria orgânica é constituída externamente por uma parte inorgânica, que possui maior facilidade de oxidação e internamente por uma parte orgânica, de maior dificuldade de degradação. Parte do carbono orgânico é mais facilmente degradado e parte apresenta características de recalcitrância. Na Figura 1 também é apresentado um esboço da representação da parcela considerada como DQO e a parcela considerada como COT.

Figura 1 -Esquema de reação apresentado por uma analogia com o modelo de núcleo



Fonte: Autores (2018)

Com base no esquema de reações da Figura 1, na Tabela 2 são apresentadas as reações propostas, as velocidades de reação e velocidades relativas. Para a validação do modelo, as constantes cinéticas  $k_6$ ,  $k_7$  e  $k_8$  devem ser ajustadas com base em um conjunto de dados experimentais. Nesta tabela,  $v_{CO}$  e  $v_{REC}$  são os coeficientes estequiométricos de formação de CO e REC. Eles estabelecem a relação entre a quantidade do composto formado em relação ao consumo do reagente, ambas expressas em mol de  $\text{O}_2$  necessário para a completa oxidação, ou seja,  $\text{mol O}_2 \text{ CO} / \text{mol O}_2 \text{ MO}$  e  $\text{mol O}_2 \text{ REC} / \text{mol O}_2 \text{ CO}$ . Notar que o número 2 no coeficiente estequiométrico de utilização de

radical hidroxila estabelece que são necessários  $2 \text{ mol OH}^\bullet / \text{mol O}_2$ . Estes coeficientes estequiométricos podem ser expressos em termos de COT e DQO, conforme relações apresentadas na Tabela 2.

### 2.1.3 Relação entre as variáveis de oxidação com COT e DQO

Devido à heterogeneidade dos possíveis contaminantes presentes nos mais diversos tipos de efluentes, muitas vezes são utilizados parâmetros que indicam a possibilidade de oxidação a  $\text{CO}_2$ . É o caso da demanda química de oxigênio (DQO) e o

carbono orgânico total (COT). O carbono orgânico total (COT) é uma expressão mais conveniente e direta do conteúdo orgânico total

do que a DQO, mas não fornece o mesmo tipo de informação (APHA, 2005).

Tabela 2 - Reações de oxidação e velocidades de reação

Nº	Detalhes	Constante cinética	Eq.
6	<p>Reação:  <math>MO + 2(1 - v_{CO}) OH^{\cdot} \rightarrow v_{CO} CO + (1 - v_{CO}) OPO</math></p> <p>Velocidade específica da reação:  <math>-r_{MO,6} = k_6 C_{MO}</math></p> <p>Velocidades relativas:  <math>\frac{r_{MO,6}}{-1} = \frac{r_{OH^{\cdot},6}}{-2(1 - v_{CO})} = \frac{r_{CO,6}}{v_{CO}}</math></p> <p>Onde:  <math>v_{CO} = \frac{C_{COT,0}}{C_{MO,0}}</math></p>	$k_6 (s^{-1})$	(6)
7	<p>Reação:  <math>CO + 2(1 - v_{REC}) OH^{\cdot} \rightarrow v_{REC} REC + (1 - v_{REC}) CO_2</math></p> <p>Velocidade específica da reação:  <math>-r_{CO,7} = k_7 C_{CO}</math></p> <p>Velocidades relativas:  <math>\frac{r_{CO,7}}{-1} = \frac{r_{OH^{\cdot},7}}{-2(1 - v_{REC})} = \frac{r_{REC,7}}{v_{REC}} = \frac{r_{CO_2,7}}{1 - v_{REC}}</math></p> <p>Onde:  <math>v_{REC} = \frac{C_{MO,0} - C_{DQO,0}}{C_{COT,0}}</math></p>	$k_7 (s^{-1})$	(7)
8	<p>Reação:  <math>REC + 2 OH^{\cdot} \rightarrow CO_2</math></p> <p>Velocidade específica da reação:  <math>-r_{REC,8} = k_8 C_{REC}</math></p> <p>Velocidades relativas:  <math>\frac{r_{REC,8}}{-1} = \frac{r_{OH^{\cdot},8}}{-2} = \frac{r_{CO_2,8}}{1}</math></p>	$k_8 (s^{-1})$	(8)

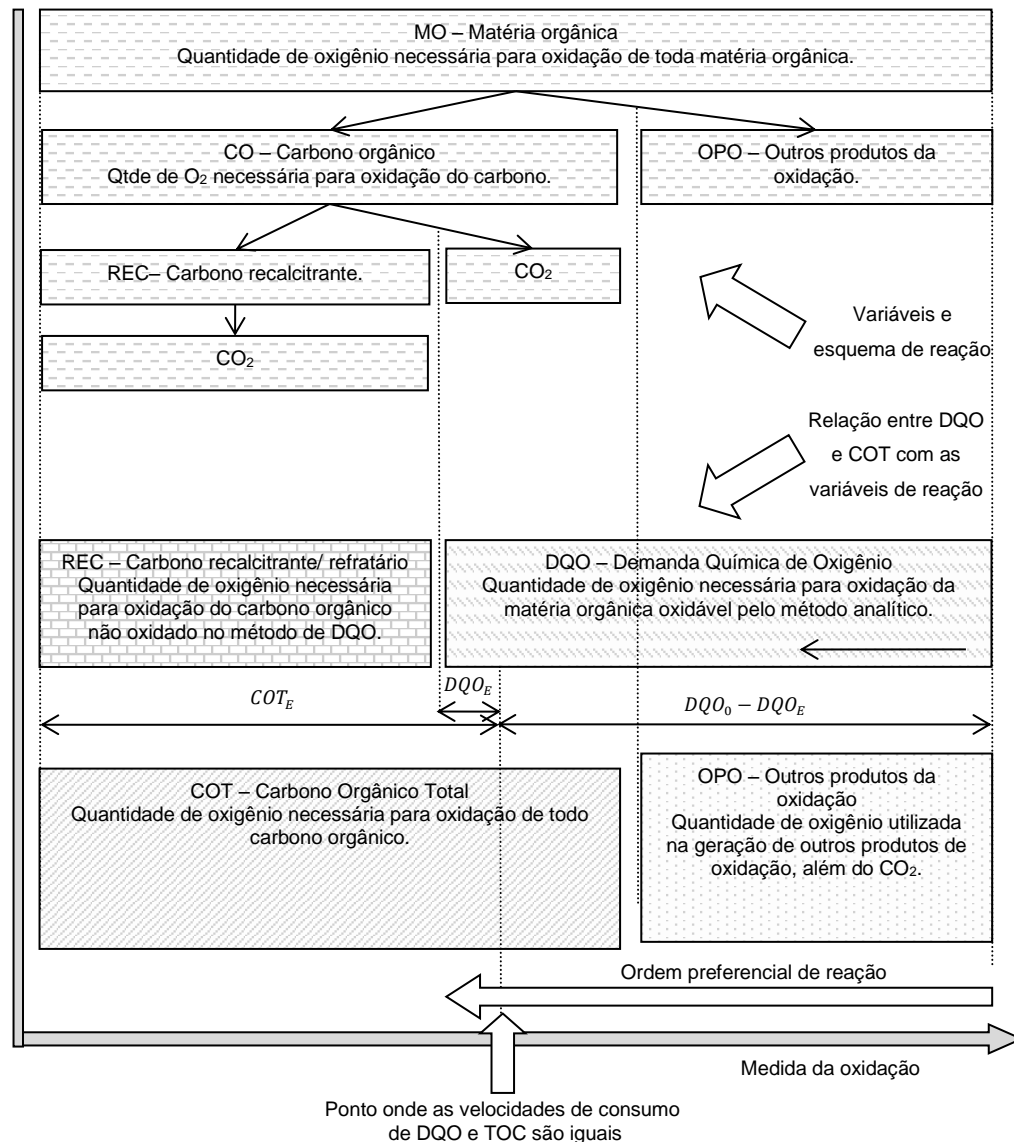
Fonte: Autores (2018)

A demanda química de oxigênio (DQO) é definida como a quantidade de um oxidante especificado que reage com a amostra sob condições controladas. A quantidade de oxidante consumida é expressa em termos de equivalência de oxigênio. Ambos os componentes orgânicos e inorgânicos de uma amostra estão sujeitos à oxidação (APHA, 2005).

Ao contrário da DQO, o COT é independente do estado de oxidação da matéria orgânica e não mede outros elementos organicamente ligados, como nitrogênio, hidrogênio e inorgânicos que podem contribuir para a demanda de oxigênio medida por DQO (APHA, 2005).

O mecanismo de degradação da MO proposto na Tabela 2 (que envolve MO, OC e REC), pode ser interpretado ou traduzido para os parâmetros DQO e COT de acordo com o esquema proposto na Figura 2. Considera-se que inicialmente há a oxidação da parte inorgânica, a qual não influencia na variação do COT, apenas na de DQO. Posteriormente há a degradação de DQO e de COT simultaneamente, consumindo a parcela de carbono orgânico de maior facilidade de degradação. Como último passo, ocorre apenas a variação de COT referente aos compostos refratários, que não são mensurados no parâmetro DQO.

Figura 2 - Esquema de reação para a degradação da matéria orgânica e relação entre as variáveis com COT e DQO



Fonte: Autores (2018)

Com base neste raciocínio, um problema a ser solucionado quando da aplicação deste modelo, é a determinação da quantidade inicial de matéria orgânica ( $C_{MO,0}$ ), já que somente são conhecidas as concentrações iniciais de DQO e COT ( $C_{DQO,0}$  e  $C_{TOC,0}$ ). Tomando como base curvas de variação de DQO e COT ao longo do tempo em um POA, observa-se a tendência de uma diminuição mais brusca da concentração de DQO em relação ao COT no início do processo. Isto pode ser atribuído à maior facilidade de oxidação dos compostos oxidáveis não-carbono e da parcela de carbono orgânico de

maior facilidade de degradação, que são englobados no parâmetro DQO (ver Figura 1). Desta forma, conforme apresentado na Figura 2, considera-se que quando as velocidades de consumo de COT e DQO são iguais ( $r_{DQO} = r_{COT}$ ), teremos o ponto onde há o consumo da mesma parcela de carbono orgânico. As concentrações de DQO e COT neste instante são denominadas como  $C_{DQO,E}$  e  $C_{COT,E}$  (Figura 2). Para um reator em batelada, será o ponto onde as diferenciais da concentração pelo tempo são iguais, conforme apresentado na Equação (9).

$$\frac{dC_{DQO}}{dt} = \frac{dC_{COT}}{dt} \rightarrow (C_{COT,E}, C_{DQO,E}) \quad (9)$$

Os valores de  $C_{DQO,E}$  e  $C_{COT,E}$  podem ser utilizados para o cálculo da concentração inicial

de matéria orgânica,  $C_{MO,0}$ , conforme Figura 2 e Equação (10).

$$C_{MO,0} = C_{COT,E} + (C_{DQO,0} - C_{DQO,E}) \quad (10)$$

Partindo de uma concentração inicial de matéria orgânica, uma solução para as concentrações de MO, CO e REC pode ser obtida em função do tempo baseada em constantes cinéticas apropriadas. Entretanto os dados experimentais que o presente trabalho se propõe a utilizar para validação do modelo diz respeito aos parâmetros DQO e COT. Desta

forma, a partir de um balanço material tendo como base a proposta de interpretação do problema (Figuras 1 e 2), pode-se provar as relações estabelecidas nas equações 11 e 12. Estas permitem a avaliação do COT e DQO como uma função das concentrações de MO, CO e REC durante a reação, conhecidas as condições iniciais.

$$C_{DQO} = \frac{C_{DQO,0}}{C_{MO,0}} C_{MO} + \left(1 + \frac{C_{DQO,0}}{C_{COT,0}} - \frac{C_{MO,0}}{C_{COT,0}}\right) C_{OC} \quad (11)$$

$$C_{COT} = C_{REC} + C_{OC} + \frac{C_{COT,0}}{C_{MO,0}} C_{MO} \quad (12)$$

#### 2.1.4 Reator em batelada e taxas líquidas de reação

Para um reator de mistura perfeita operando em batelada, um balanço material fornece a relação da Equação (13) para uma espécie j qualquer. A variação da concentração em função do tempo é igual à velocidade líquida de reação.

$$\frac{d}{dt} C_j = r_j \quad (13)$$

Onde:  $C_j$  é a concentração do composto j no sistema, t é o tempo e  $r_j$  é a velocidade líquida de reação do composto j qualquer.

Com o mecanismo estruturado de reações apresentado neste trabalho, as velocidades líquidas de reação de todas as espécies envolvidas são apresentadas na Tabela 3. A solução do problema, portanto, consiste na solução de um sistema de equações diferenciais ordinárias, com base na combinação da equação 13 com as velocidades líquidas das equações 14-21 da Tabela 3, tendo conhecimento das condições iniciais do problema.

Tabela 3 - Velocidades líquidas de reação para as espécies consideradas no modelo

j	Espécie	Velocidade líquida de reação	Eq.
Fe <sup>2+</sup>	Ferro II	$r_{Fe^{2+}} = r_{Fe^{2+},1} + r_{Fe^{2+},2} + r_{Fe^{2+},3} + r_{Fe^{2+},4}$	(14)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido	$r_{H_2O_2} = r_{H_2O_2,1} + r_{H_2O_2,3} + r_{H_2O_2,5}$	(15)
Fe <sup>3+</sup>	Ferro III	$r_{Fe^{3+}} = r_{Fe^{3+},1} + r_{Fe^{3+},2} + r_{Fe^{3+},3} + r_{Fe^{3+},4}$	(16)
OH	Radical hidroxila	$r_{OH\cdot} = r_{OH\cdot,1} + r_{OH\cdot,2} + r_{OH\cdot,5} + r_{OH\cdot,6} + r_{OH\cdot,7} + r_{OH\cdot,8}$	(17)
HO <sub>2</sub>	Radical hidroperoxila	$r_{HO_2\cdot} = r_{H_2O\cdot,3} + r_{H_2O\cdot,4} + r_{H_2O\cdot,5}$	(18)
MO	Matéria orgânica	$r_{MO} = r_{MO,6}$	(19)
CO	Carbono orgânico	$r_{OC} = r_{CO,6} + r_{OC,7}$	(20)
REC	Carbono recalcitrante	$r_{REC} = r_{REC,7} + r_{REC,8}$	(21)

Fonte: Autores (2018)

## 2.2 Dados experimentais

Para a realização do presente trabalho utilizou-se os dados experimentais do trabalho intitulado “*The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes*” (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009). Este trabalho apresenta o comportamento de diversas variáveis em função do tempo para o processo Fenton e foto-Fenton (lâmpadas UV de 100 e 450 W), para os compostos: ácido acético, ácido oxálico, EDTA, 4-nitrofenol e fenol.

Neste trabalho limitou-se a analisar e modelar os dados de degradação de Fenol com o processo Fenton, tendo assim curvas da concentração de  $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , DQO e COT ao longo do tempo para ajuste simultâneo. Os dados foram transformados para concentração molar ( $mmol L^{-1}$ ).

## 2.3 Obtenção das concentrações/condições iniciais de matéria orgânica

As condições iniciais de concentração dos compostos envolvidos no mecanismo de reações Fenton podem ser obtidas de forma direta a partir dos dados experimentais. Entretanto a concentração das espécies consideradas no modelo de oxidação proposto, principalmente matéria orgânica (MO), a qual não é diretamente medida no sistema reacional, foi determinada por meio da avaliação dos dados de degradação de DQO e COT, conforme equações 9 e 10 e Figura 2.

Para isto a velocidade de degradação de reação foi obtida a partir dos dados de concentração de DQO e COT em função do tempo, utilizando diferenciação numérica pelo método das diferenças finitas. As concentrações  $C_{COT,E}$  e  $C_{DQO,E}$  foram determinadas como sendo as concentrações quando  $dC_{DQO}/dt = dC_{COT}/dt$ . Assim, foi utilizada a equação 10 para obtenção da concentração inicial de MO,  $C_{MO,0}$ .

$$F_{obj} = \sum_{j=Fe^{2+}, Fe^{3+}, H_2O_2, DQO, COT} \left\{ \sum_{i=1}^n \left[ 100 \frac{(C_j)_{i,exp} - (C_j)_{i,mod}}{(C_j)_{i,exp}} \right]^2 \right\} \quad (22)$$

Para cada avaliação da função objetivo realizada pelo algoritmo foi necessária a solução do sistema de EDOs usando o valor dos parâmetros  $k_6$ ,  $k_7$  e  $k_8$  avaliados/escolhidos pelo algoritmo, além dos parâmetros das reações Fenton, que foram fixados a partir da literatura (Tabela 1). Após a

## 2.4 Implementação numérica do modelo e ajuste não-linear dos parâmetros

O modelo foi solucionado por meio da aplicação do balanço material – equação 13, acoplado com as velocidades de reação dadas na Tabela 3. Consistiu em um sistema de Equações Diferenciais Ordinárias (EDOs) que foi solucionado com um algoritmo de passos múltiplos para sistemas rígidos (*stiff*) baseado em diferenciação numérica (SHAMPINE; REICHEL, 1997). O sistema de EDOs deste trabalho caracteriza-se como sistema rígido em função do fato de que algumas variáveis alteram-se rapidamente e outras lentamente, além de possuírem diferentes ordens de grandeza. Utilizou-se tolerância relativa de erro de  $10^{-12}$ , sendo uma medida do erro em relação ao tamanho de cada componente de solução. Foi aplicada também a condição de geração de valores não negativos para as soluções das EDOs, visto que estes não apresentam significado físico.

A obtenção de uma solução para o modelo requer a definição dos valores das constantes reacionais envolvidas, além do conhecimento das condições iniciais. Conforme apresentado na Tabela 1, as constantes reacionais relativas às reações Fenton são conhecidas a partir de diversos trabalhos da literatura. Entretanto, na proposta do modelo deste trabalho as constantes cinéticas relativas à oxidação,  $k_6$ ,  $k_7$  e  $k_8$ , não são previamente conhecidas, tendo sido estimadas a partir do ajuste não-linear dos parâmetros.

Foi utilizado o algoritmo de otimização não-linear “*Trust-region-reflective optimization algorithm*” (COLEMAN; LI, 1996). A função objetivo minimizada foi a dos mínimos quadrados, conforme equação 22, onde:  $F_{obj}$  é o valor da função objetivo;  $C_j$  é a concentração do composto  $j$ , dos quais estão disponíveis dados experimentais;  $i$  denota o ponto experimental, cujo número total é  $n$ ; o subscrito *exp* se refere ao valor experimental e *mod* o valor predito pelo modelo.

obtenção da solução para as variáveis de oxidação  $C_{MO}$ ,  $C_{OC}$  e  $C_{REC}$ , as concentrações expressas como DQO e COT foram calculadas por meio das relações apresentadas nas equações 11 e 12.

A partir de uma estimativa inicial adequada, o algoritmo realizou diversas



avaliações em um sistema iterativo que quando atingia algum critério de parada, indicava que os valores dos parâmetros ajustáveis que minimizam a função objetivo foram obtidos.

Ao final, como medida da qualidade do ajuste de cada curva, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi calculado a partir da equação 23.

$$R^2 = 1 - \frac{RSS_{mod}}{SS_{exp}} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n [(C_j)_{mod} - (C_j)_{exp}]^2}{\sum_{i=1}^n [(C_j)_{exp} - (C_j)_{exp}]^2} \quad (23)$$

### 3 Resultados e discussão

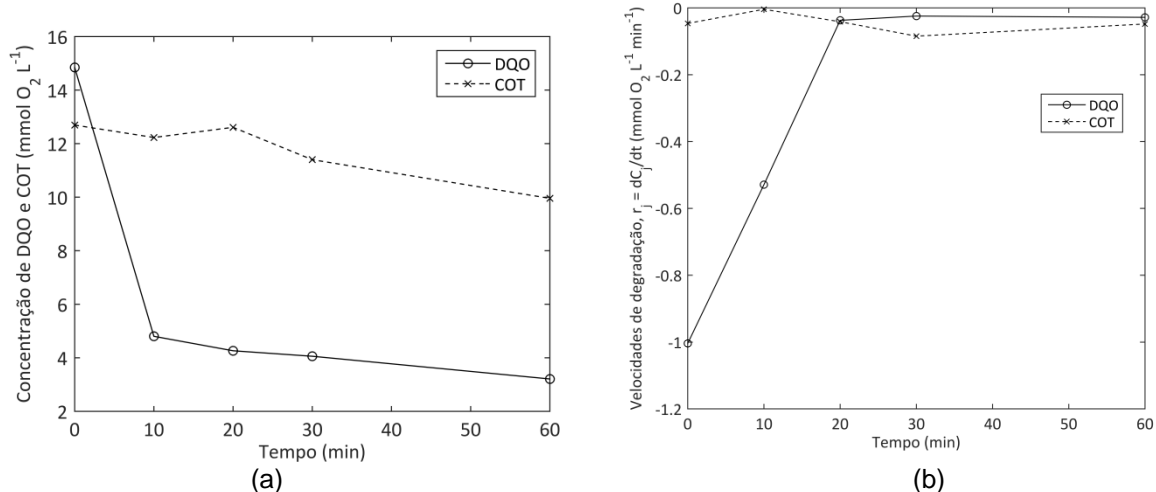
#### 3.1 Dados experimentais, condições iniciais e variáveis do modelo

Os dados de concentração de DQO e COT da Figura 3 (a) foram utilizados para o cálculo da velocidade de degradação de DQO e COT da Figura 3 (b).

Como pode ser observado na Figura 3, inicialmente há uma maior velocidade de degradação do parâmetro DQO, tendo em vista que neste parâmetro são mensuradas as espécies mais disponíveis à degradação. Com o passar do tempo a velocidade de degradação

de COT passa a ser maior, como reflexo do aumento na disponibilidade de carbono refratário em detrimento das espécies mais disponíveis, as quais já foram degradadas. Na Figura 3 (b), próximo aos 20 minutos do início da reação, as taxas de decaimento desses parâmetros se igualam. Desta forma, por interpolação linear, foram obtidas as concentrações de DQO e COT referentes ao momento de igualdade de velocidades, conforme apresentado na Tabela 4. A Equação 10 foi utilizada para o cálculo da concentração inicial de matéria orgânica ( $C_{MO,0}$ ) (Tabela 4).

Figura 3 - (a) Concentração de COT e DQO em função do tempo; (b) velocidade de degradação de DQO e COT ao longo do tempo. Dados experimentais de Hermosilla, Cortijo e Huang (2009)



Fonte: Autores (2018)

Na Tabela 4 também estão mostrados os valores das concentrações iniciais, em base molar, utilizadas como condição inicial na solução do sistema de EDOS. Também são apresentados os dados referentes aos coeficientes estequiométricos de formação de CO e REC, além das condições de temperatura e pH nos quais os experimentos foram realizados.

#### 3.2 Ajuste do modelo cinético

Para obtenção dos parâmetros cinéticos do processo de oxidação, os dados experimentais, bem como os valores preditos pelo modelo cinético proposto foram utilizados para o cálculo da função objetivo dos mínimos quadrados (Equação 22). A partir de uma estimativa inicial o algoritmo de otimização determinou os valores dos parâmetros que

minimizaram a função objetivo, de acordo com os valores apresentados na Tabela 5.

Como resultado do ajuste, são apresentadas as Figuras 4, 5, 6 e 7, que exibem

o comportamento das principais variáveis em função do tempo, incluindo os dados experimentais disponíveis.

**Tabela 4 - Condições iniciais, variáveis e parâmetros operacionais do processo Fenton utilizados no ajuste do modelo. Dados calculados a partir das condições apresentadas em Hermosilla, Cortijo e Huang (2009) (Continua)**

Condições iniciais das variáveis do modelo		
Espécie (j)	Concentração inicial ( $C_{j,0}$ )	
$Fe^{2+}$	0,8 mmol/L	
$H_2O_2$	30 mmol/L	
$Fe^{3+}, OH^{\cdot}, H_2O^{\cdot}$	0	
MO	23,2 mmol $O_2$ /L	
CO, REC	0	
Outras variáveis e parâmetros operacionais		
Descrição	Símbolo	Valor e unidade
Temperatura	$T$	25 °C
Potencial hidrogeniônico	$pH$	3,0
Concentração inicial de DQO	$C_{DQO,0}$	475 mg $O_2$ /L
Concentração inicial de COT	$C_{COT,0}$	406,15 mg $O_2$ /L
Concentração de DQO no momento onde $r_{DQO} = r_{COT}$	$C_{DQO,E}$	136,6 mg $O_2$ /L
Concentração de TOC no momento onde $r_{DQO} = r_{COT}$	$C_{COT,E}$	403,4 mg $O_2$ /L
Concentração de MO inicial	$C_{MO,0}$	741,8 mg $O_2$ /L
Coefficiente estequiométrico de formação de CO	$\nu_{CO}$	0,5475 mol $O_2$ de CO/mol $O_2$ de MO
Coefficiente estequiométrico de formação de REC	$\nu_{REC}$	0,6569 mol $O_2$ de REC/mol $O_2$ de CO

Fonte: Autores (2018)

**Tabela 5 - Valores das constantes cinéticas que minimizam a função objetivo dos mínimos quadrados**

Reação	Valor da constante cinética
$MO + 2(1 - \nu_{CO}) OH^{\cdot} \rightarrow \nu_{CO} CO + (1 - \nu_{CO}) OPO$	$k_6 = 7,8355 s^{-1}$
$CO + 2(1 - \nu_{REC}) OH^{\cdot} \rightarrow \nu_{REC} REC + (1 - \nu_{REC}) CO_2$	$k_7 = 7,0581 \times 10^{-5} s^{-1}$
$REC + 2 OH^{\cdot} \rightarrow CO_2$	$k_8 = 1,6288 \times 10^{-3} s^{-1}$

Fonte: Autores (2018)

As Figuras 4 (a), (b) e (c) representam o comportamento dos reagentes Fenton ao longo do tempo, nas quais pode ser percebida uma elevada taxa reacional do processo, a qual se traduz na rápida conversão de  $Fe^{2+}$  em  $Fe^{3+}$  e consumo de  $H_2O_2$  nos primeiros instantes do monitoramento da reação. Percebe-se que os dados experimentais e modelados inferem uma total conversão do  $Fe^{2+}$  em  $Fe^{3+}$  e estabilização da concentração de  $H_2O_2$ , sugerindo a finalização do processo ou sua entrada em uma etapa lenta de terminação.

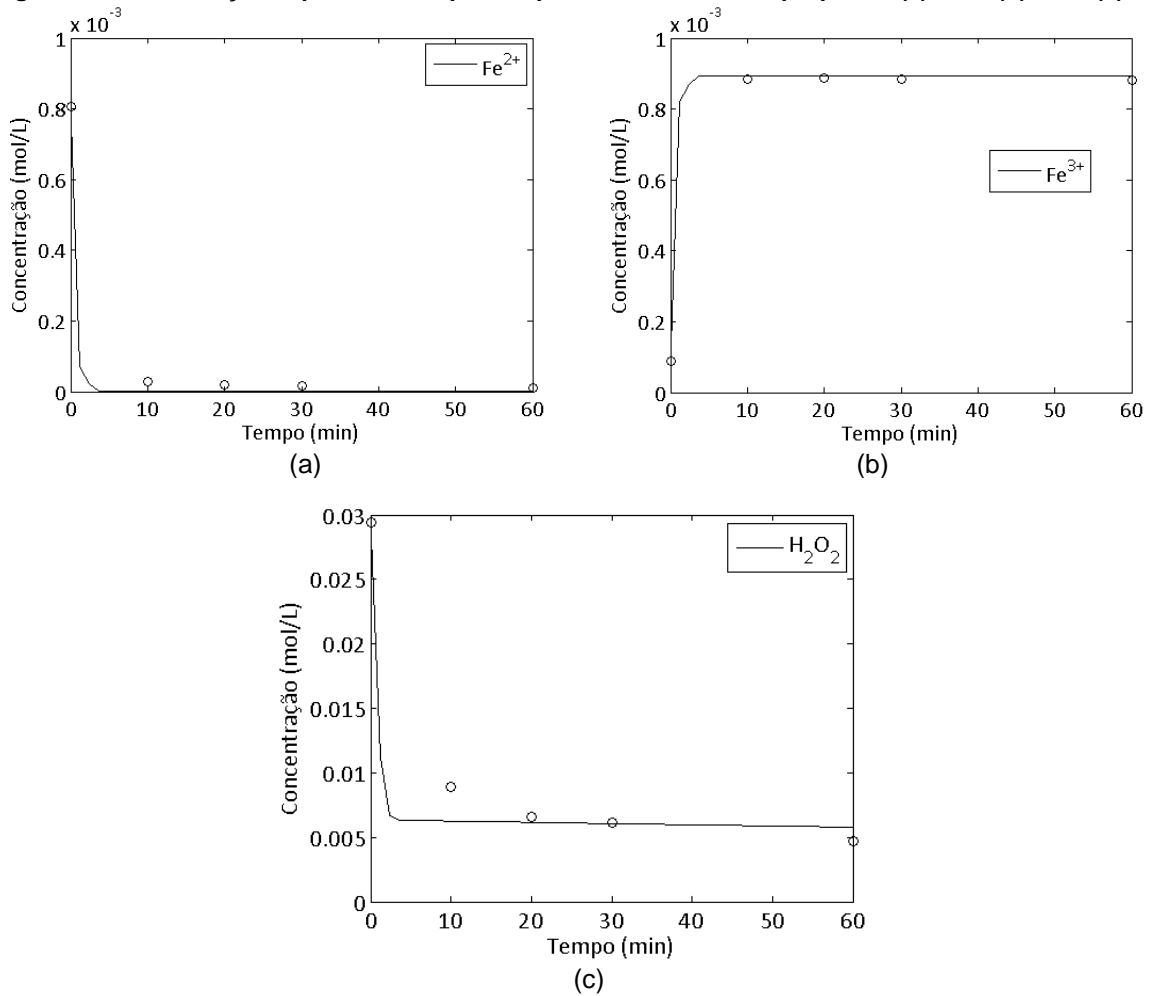
Na Figura 5 está apresentado o comportamento dos radicais  $OH^{\cdot}$  e  $HO_2^{\cdot}$  preditos pelo modelo cinético. Conforme pode ser observado, a geração dos radicais  $OH^{\cdot}$  e  $HO_2^{\cdot}$  ocorre com elevada velocidade nos momentos iniciais do processo, quando se nota um pico de concentração do radical hidroperoxil maior do que o do radical hidroxila, que pode ser entendido devido ao potencial redox de  $OH^{\cdot}$ ,

superior ao de  $HO_2^{\cdot}$ , obtendo assim uma velocidade de consumo também superior.

O comportamento das espécies reacionais envolvidas nas reações de oxidação propostas, matéria orgânica (MO), carbono orgânico (CO) e carbono refratário (REC), é apresentado na Figura 6. Nesta figura pode ser percebida a rápida degradação de MO como efeito da elevada taxa de reação nos momentos iniciais, que apresentam um rápido consumo de reagentes, gerando os radicais  $OH^{\cdot}$  e  $HO_2^{\cdot}$ .

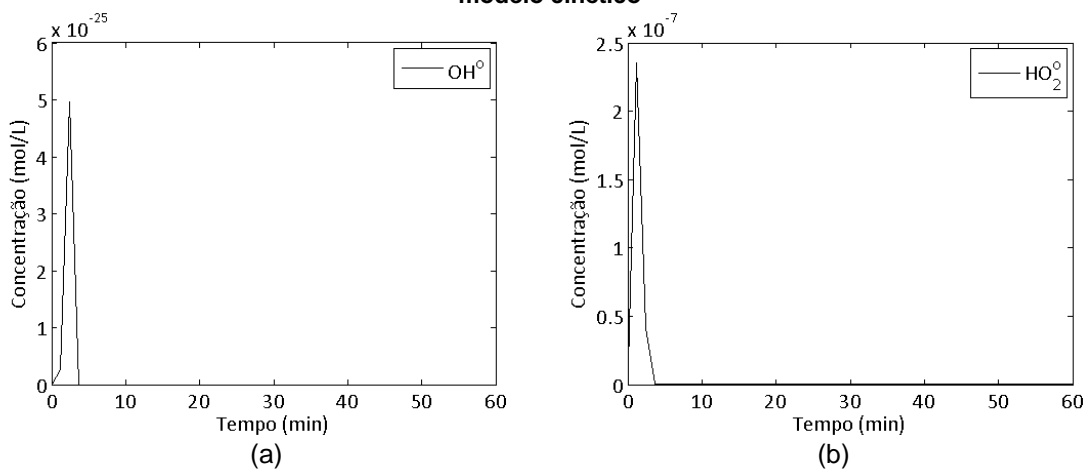
A Figura 6 ilustra também os efeitos retratados na Figura 4, onde a preferência reacional do processo Fenton se dá em direção a degradação da MO inicial que vindo a gerar CO, o qual apresenta uma maior resistência ao processo oxidativo. A degradação de CO promove, por sua vez, a geração de REC, que engloba os compostos de maior dificuldade de degradação.

Figura 4 - Concentração experimental e predita pelo modelo cinético proposto: (a)  $\text{Fe}^{2+}$ ; (b)  $\text{Fe}^{3+}$ ; (c)  $\text{H}_2\text{O}_2$



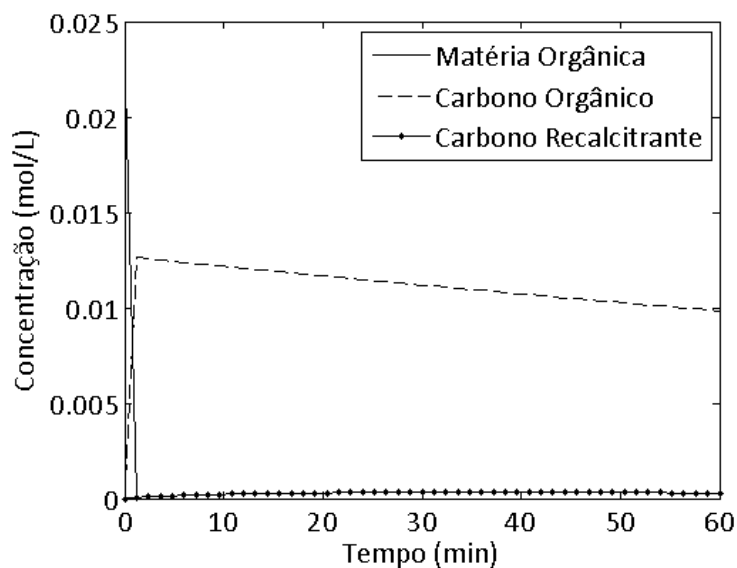
Fonte: Autores (2018)

Figura 5 - Comportamento da concentração de radical hidroxila (a) e radical hidroperoxil (b) preditos pelo modelo cinético



Fonte: Autores (2018)

Figura 6 - Perfil de concentração de matéria orgânica (MO), carbono orgânico (CO) e carbono refratário (REC) preditos pelo modelo



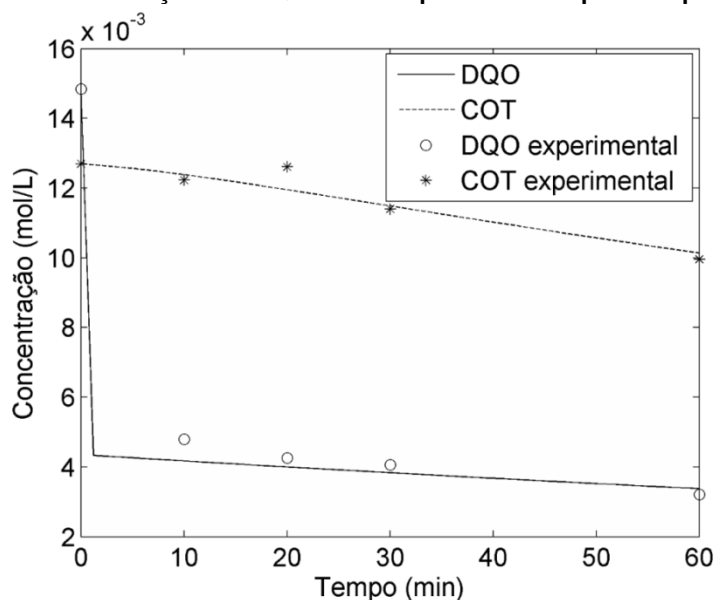
Fonte: Autores (2018)

Com base nas relações estabelecidas entre MO, CO e REC com COT e DQO (Equações 11 e 12), os dados experimentais são ajustados pelo modelo na forma apresentada na Figura 7.

Como medida do ajuste do modelo aos dados experimentais, foi avaliado o coeficiente

de determinação ( $R^2$ ) para os diferentes compostos. Como apresentado na Tabela 6 os valores foram próximos de 1, mostrando uma boa predição dos dados de cinco espécies monitoradas no processo.

Figura 7 - Perfil de concentrações de DQO e COT experimentais e preditos pelo modelo cinético



Fonte: Autores (2018)

Tabela 6 - Coeficientes de determinação para o ajuste dos dados experimentais

Espécie	Coeficiente de determinação ( $R^2$ )
$Fe^{2+}$	0,9969
$Fe^{3+}$	0,9993
$H_2O_2$	0,9806
COT	0,9052
DQO	0,9942

Fonte: Autores (2018)

### 3.3 Discussão e comparação com modelos da literatura

A literatura científica apresenta vários estudos acerca do comportamento dos POAs para diversos compostos, utilizando entre outros, o processo Fenton e foto-Fenton.

Os estudos cinéticos da área variam em nível de complexidade:

(i) Uma parcela dos estudos apresenta modelos polinomiais de pseudo ordem para a lei de velocidades de consumo dos compostos que estão sendo investigados, sejam eles matéria orgânica em geral ou moléculas específicas. São conhecidos como modelos de velocidade aparente de reação. Nesta classe de modelos, os efeitos das condições reacionais (no caso do processo Fenton, as concentrações iniciais de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , entre outras) não são capazes de serem levadas em consideração para predição dos resultados. Na literatura, pode-se observar exemplos deste tipo de modelo nos trabalhos de Wang *et al.* (2015b, 2015a), Nitoi, Oncescu e Oancea (2013), Modirshahla e Behnajady (2006), e Burbano *et al.* (2005).

(ii) Outra parte da literatura busca estabelecer mecanismos de reação complexos, com a identificação de intermediários reacionais. Estes modelos normalmente envolvem um elevado número de parâmetros cinéticos e necessitam a identificação analítica de intermediários, reagentes e produtos, como pode ser exemplificado nos trabalhos de Kang, Lee e Yoon (2002), Pontes *et al.* (2010), Zazo *et al.* (2009), Beltran de Heredia *et al.* (2001) e Kušić *et al.* (2006) - degradação de fenol pelo processo foto-Fenton.

Para determinação da cinética de oxidação do processo, diversos trabalhos têm expressado a degradação dos compostos/matéria orgânica em termos de demanda química de oxigênio (DQO) e/ou carbono orgânico total (COT) (LANGE *et al.*, 2006; HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009; MAEZONO *et al.*, 2011; SEIBERT *et al.*,

2017). Neste contexto, o presente trabalho apresentou o desenvolvimento de um modelo cinético novo, versátil para aplicação em processos oxidativos avançados. A principal diferença em relação às abordagens que vêm sendo utilizadas na área está no desenvolvimento de uma interpretação do COT e DQO em termos de seus significados reacionais (MO, OC e REC). Com isto foi possível integrar a cinética reacional de formação de radicais hidroxilas com a cinética de degradação baseada genericamente em dados de COT e DQO.

### 4 Conclusões

Foi desenvolvido um modelo cinético que consiste em cinco reações Fenton clássicas acopladas a três reações propostas neste trabalho para descrever a oxidação da matéria orgânica, com um total de 8 variáveis e três parâmetros ajustáveis. O modelo foi validado com base nos dados experimentais obtidos no trabalho de Hermosilla, Cortijo e Huang (2009). Foi utilizada a técnica de ajuste não-linear de parâmetros, a partir da solução numérica de um conjunto de equações diferenciais ordinárias que descrevem processo em reator batelada. O mecanismo reacional proposto utiliza três variáveis reacionais de oxidação (MO, OC e REC), cujo significado foi relacionado com as concentrações de COT e DQO. Foram obtidos coeficientes de determinação próximos de 1 para as dinâmicas de concentração de diversas espécies monitoradas no sistema experimental ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , DQO e COT). O modelo cinético apresentado neste trabalho pode servir de base para o dimensionamento de sistemas reacionais contínuos para o processo Fenton, bem como a interpretação das concentrações de COT e DQO para MO, OC e REC pode ser expandida para aplicação em diversos efluentes e para demais POAs, como o foto-Fenton e UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .

---

### 5 Versatile kinetic oxidation model based on COD and COT data: application to phenol degradation by the Fenton process

**Abstract:** *The difficulties of conventional wastewater treatment processes to degrade compounds with recalcitrant characteristics have promoted research on advanced oxidative processes (AOPs). These are based on in situ formation of hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ), which has high oxidizing power, promoting the degradation of pollutants. For a rational design of these, it becomes important the knowledge of the transformation rates of the involved compounds. In this work, a new kinetic model was proposed and adjusted for AOPs able to use the chemical oxygen demand (COD) and the total organic carbon (TOC). A proposal of interpretation of the reactive meanings of these parameters allowed the establishment of relations with the following generic species: organic matter (MO), organic carbon (CO)*

and recalcitrant carbon (REC). The validation of the model was made based on experimental data of degradation of phenol by the Fenton process obtained in the literature. The adjustment of the experimental data to the model was performed through an algorithm to minimize the objective function of least squares, using the solution of a system of ordinary differential equations. The values predicted by the model were compared with the experimental data of the behavior of  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $H_2O_2$ , COD and TOC over time. The coefficients of determination showed a satisfactory fit and provide the values of the three kinetic constants of the proposed oxidation reactions.

**Keywords:** Advanced oxidative processes; Fenton; phenol; reaction kinetics; total organic carbon; chemical oxygen demand.

## 6 Referências

- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th Ed. ed. Whashington - DC: [s.n.].
- ATMACA, E. Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 109–114, 2009.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2014.
- BELTRAN DE HEREDIA, J.; TORREGROSA, J.; DOMINGUEZ, J. R.; PERES, J. A. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. **Chemosphere**, v. 45, n. 1, p. 85–90, 2001.
- BRILLAS, E.; BAÑOS, M. A.; CAMPS, S.; ARIAS, C.; CABOT, P.-L.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M. Catalytic effect of  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and UVA light on the electrochemical degradation of nitrobenzene using an oxygen-diffusion cathode. **New J. Chem.**, v. 28, n. 2, p. 314–322, 2004.
- BURBANO, A. A.; DIONYSIOU, D. D.; SUIDAN, M. T.; RICHARDSON, T. L. Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent. **Water Research**, v. 39, n. 1, p. 107–118, 2005.
- COLEMAN, T. F.; LI, Y. An Interior Trust Region Approach for Nonlinear Minimization Subject to Bounds. **SIAM Journal on Optimization**, v. 6, n. 2, p. 418–445, 1996.
- DIAO, Z.-H.; XU, X.-R.; JIANG, D.; LI, G.; LIU, J.-J.; KONG, L.-J.; ZUO, L.-Z. Enhanced catalytic degradation of ciprofloxacin with  $FeS_2/SiO_2$  microspheres as heterogeneous Fenton catalyst: Kinetics, reaction pathways and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 327, p. 108–115, 5 abr. 2017.
- FLOX, C.; AMMAR, S.; ARIAS, C.; BRILLAS, E.; VARGAS-ZAVALA, A. V.; ABDELHEDI, R. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, n. 1–2, p. 93–104, 2006.
- GIROTO, J. A.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; NASCIMENTO, C. A. O.; GUARDANI, R. Photo-Fenton removal of water-soluble polymers. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 12, p. 2361–2369, 2008.
- GOI, A.; TRAPIDO, M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: A comparative study. **Chemosphere**, v. 46, n. 6, p. 913–922, 2002.
- GONZÁLEZ-MUÑOZ, M. J.; LUQUE, S.; ÁLVAREZ, J. R.; COCA, J. Recovery of phenol from aqueous solutions using hollow fibre contactors. **Journal of Membrane Science**, v. 213, n. 1–2, p. 181–193, 2003.
- GÜERE, C. D. G. **Estudo da degradação do metil parabeno utilizando processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2014.
- HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P. The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 637–646, 2009.
- KANG, N.; LEE, D. S.; YOON, J. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. **Chemosphere**, v. 47, p. 915–924, 2002.
- KUŠIĆ, H.; KOPRIVANAC, N.; BOŽIĆ, A. L.; SELANEC, I. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. **Journal of Hazardous Materials**,

v. 136, n. 3, p. 632–644, 2006.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; MELO JÚNIOR, W. R. DE. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 11, n. 2, p. 175–183, 2006.

MAEZONO, T.; TOKUMURA, M.; SEKINE, M.; KAWASE, Y. Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. **Chemosphere**, v. 82, n. 10, p. 1422–1430, 2011.

MIRZAEI, A.; CHEN, Z.; HAGHIGHAT, F.; YERUSHALMI, L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogonous Fenton-type processes – A review. **Chemosphere**, v.74, p. 665-688, 2017.

MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A. Photooxidative degradation of Malachite Green (MG) by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Influence of operational parameters and kinetic modeling. **Dyes and Pigments**, v. 70, n. 1, p. 54–59, 1 jul. 2006.

NITOI, I.; ONCESCU, T.; OANCEA, P. Mechanism and kinetic study for the degradation of lindane by photo-Fenton process. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 305–309, 2013.

PONTES, R. F. F.; MORAES, J. E. F.; MACHULEK, A.; PINTO, J. M. A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1–3, p. 402–413, 2010.

SEIBERT, D.; DIEL, T.; WELTER, J. B.; SOUZA, A. L. DE; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H. Performance of photo-Fenton process mediated by Fe (III)-carboxylate complexes applied to degradation of landfill leachate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 4462–4470, 1 out. 2017.

SHAMPINE, L. F.; REICHEL, M. W. The MATLAB ODE Suite. **SIAM Journal on Scientific Computing**, v. 18, n. 1, p. 1–22, 1997.

VAUTIER, M.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation of dyes in water: Case study of indigo and of indigo carmine. **Journal of Catalysis**, v. 201, n. 1, p. 46–59, 2001.

VILLEGAS, L. G. C.; MASHHADI, N.; CHEN, M.; MUKHERJEE, D.; TAYLOR, K. E.; BISWAS, N. A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater. **Current Pollution Reports**, v. 2, n. 3, p. 157–167, 2016.

WANG, Y.; LIU, H.; LIU, G.; XIE, Y.; LIU, X. Kinetics for diclofenac degradation by chlorine dioxide in aqueous media: Influences of natural organic matter additives. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 56, p. 131–137, 2015.

WANG, Y.; LIU, H.; XIE, Y.; NI, T.; LIU, G. Oxidative removal of diclofenac by chlorine dioxide: Reaction kinetics and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 409–415, 2015.

ZAZO, J. A.; CASAS, J. A.; MOHEDANO, A. F.; GILARRANZ, M. A.; RODRÍGUEZ, J. J. Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 23, p. 9295–9302, 2005.

ZAZO, J. A.; CASAS, J. A.; MOHEDANO, A. F.; RODRIGUEZ, J. J. Semicontinuous Fenton oxidation of phenol in aqueous solution. A kinetic study. **Water Research**, v. 43, n. 16, p. 4063–4069, 2009.

ZHU, N.; GU, L.; YUAN, H.; LOU, Z.; WANG, L.; ZHANG, X. Degradation pathway of the naphthalene azo dye intermediate 1-diazo-2-naphthol-4-sulfonic acid using Fenton's reagent. **Water Research**, v. 46, n. 12, p. 3859–3867, 2012.