

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE MINERALIZAÇÃO
DE COMPOSTOS ORGÂNICOS UTILIZANDO SISTEMAS
ELETRO-FENTON E FOTOELETRO-FENTON POR
IRRADIAÇÃO UV ARTIFICIAL E SOLAR**

Lucio César de Almeida*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Dr. Nerilso Bocchi

*Bolsista CNPq (Processo 142211/2007-9)

São Carlos – SP

2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

A447op

Almeida, Lucio César de.

Otimização do processo de mineralização de compostos orgânicos utilizando sistemas eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton por irradiação UV artificial e solar / Lucio César de Almeida. -- São Carlos : UFSCar, 2011.
144 f.

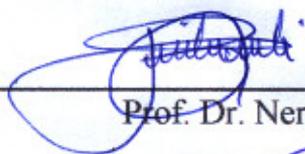
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Eletroquímica. 2. Oxidação eletroquímica. 3. Planejamento fatorial. 4. Superfície de respostas. I. Título.

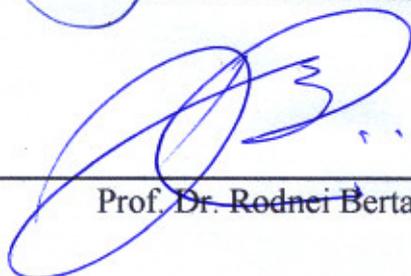
CDD: 541.37 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

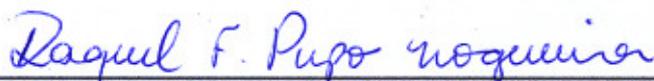
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **Lucio Cesar de Almeida**, realizada em 30 de setembro de 2011:*



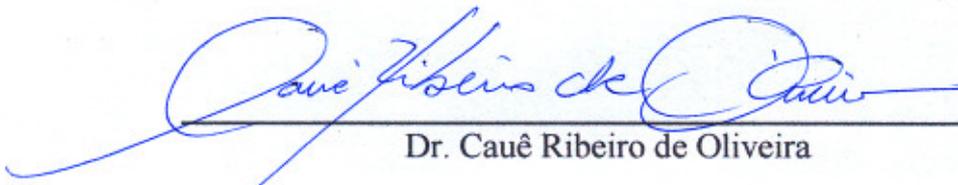
Prof. Dr. Nerilso Bocchi



Prof. Dr. Rodney Bertazzoli



Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira



Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira



Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

“É mais fácil desintegrar um átomo que um preconceito.”

Albert Einstein

Ofereço este trabalho

*Aos meus pais Neusa e José, e aos meus
irmãos Márcio e Flávio, pelo constante apoio à
minha formação acadêmica e por estarem
presente em todas as etapas da minha vida e a
Silmara pelo apoio incondicional.*

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador Prof. Dr. Nerilso Bocchi pela confiança em mim depositada e pela orientação no doutorado;
- Aos professores do LaPE: Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha-Filho e Prof^a. Dra. Sonia Regina Biaggio, pelas discussões científicas e sugestões durante os quatro anos de doutorado;
- Ao Prof. Dr. Enric Brillas Coso, por aceitar me orientar durante meu estágio sanduíche na Universidade de Barcelona;
- Ao doutorando e amigo Sergi Garcia-Segura, por sua decisiva contribuição neste trabalho e pelas horas de descontração compartilhadas durante minha estadia na Universidade de Barcelona;
- A Dra. Concha Arias (Conchita) pela sua co-orientação;
- Aos amigos do LaPE: Aline, Daiane, João Pedro, Jonatan, Kallyni, Laís, Pamela, Ricardo, Rogério, Diego e Paulo;
- Aos meus amigos de Sanca Fernando (24) Luli, Alexandre (Gatti) e Fábio (soneca), os quais proporcionaram momentos de descontração nesses 4 anos de São Carlos;
- Ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido;
- E a Deus, pois sem ele nada teria sido possível.

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Poder oxidante e valores de sobrepotencial para a reação de despreendimento de oxigênio (RDO) de vários eletrodos em pH ácido. E° (RDO) = 1,23 V vs. ENH.....	16
TABELA 3.1 – Algumas informações sobre os compostos orgânicos estudados....	29
TABELA 3.2 – Pré-tratamentos empregados para limpeza e acondicionamento dos eletrodos.....	33
TABELA 3.3 – Condições empregadas para a detecção e quantificação por cromatografia líquida de fase reversa dos compostos orgânicos iniciais e dos intermediários aromáticos gerados.....	42
TABELA 3.4 – Condições empregadas para a detecção e quantificação via cromatografia líquida por exclusão iônica dos ácidos carboxílicos identificados....	44
TABELA 3.5 – Condições empregadas para a detecção e quantificação via cromatografia líquida de troca iônica dos íons inorgânicos gerados e identificados como produtos finais de oxidação dos compostos orgânicos estudados.....	45
TABELA 4.1 – Valores reais e codificados para o planejamento fatorial composto central (PCC) usado na análise de superfícies de resposta para a degradação, via processo FEFS, de soluções de paracetamol 157 mg L ⁻¹ em Na ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ a 35 °C, empregando-se uma planta piloto de fluxo 10 L de capacidade acoplada a um fotorreator solar. As respostas correspondentes à remoção de carbono orgânico total (COT ₁₂₀), consumo energético por massa de COT (CE ₁₂₀) e eficiência de corrente de mineralização (ECM ₁₂₀) foram obtidas em 120 min de eletrólise. A última coluna fornece a intensidade da radiação UV média do sol durante cada experimento.....	83
TABELA 4.2 – Valores dos parâmetros utilizados na avaliação dos modelos quadráticos desenvolvidos; resultados obtidos em nível de confiança de 95%.....	95

TABELA 4.3 – Valores reais e codificados para o planejamento fatorial composto central (PCC) usado na análise de superfícies de resposta para a degradação, via processo FEFS, de soluções de MCPA 186 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, empregando-se uma planta piloto de fluxo 10 L de capacidade acoplada a um fotorreator solar. As respostas correspondentes à remoção de carbono orgânico total (COT_{120}), consumo energético por massa de COT (CE_{120}) e eficiência de corrente de mineralização (ECM_{120}) foram obtidas em 120 min de eletrólise. A última coluna fornece a intensidade da radiação UV média do sol durante cada experimento..... 109

TABELA 4.4 – Valores dos parâmetros utilizados na avaliação dos modelos quadráticos desenvolvidos; resultados obtidos em nível de confiança de 95%..... 118

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Ilustração do ciclo hidrológico. Adaptado da página United States Geological Survey (USGS, 2011).....	2
FIGURA 2.1 – Mecanismo de formação foto-induzida dos pares elétron-lacuna em partículas do semicondutor TiO ₂ . Adaptado de NOGUEIRA & JARDIM, 1998.....	12
FIGURA 3.1 – Célula eletroquímica empregada nos estudos da degradação da solução do corante AR 29.....	31
FIGURA 3.2 – Eletrodos empregados. Da esquerda para direita: aço inoxidável AISI 304, difusão de gás e DDB.....	32
FIGURA 3.3 – Configuração da célula eletroquímica de 100 mL empregada nos processo EF e FEF. Anodo de DDB e catodo de difusão de gás.....	32
FIGURA 3.4 – Esquema do catodo de difusão de gás empregado nos experimentos de degradação do corante AR 29 via processos EF e FEF.....	34
FIGURA 3.5 – Esquema (a) e foto (b) da planta piloto de fluxo utilizada e constituída por: 1 - célula eletroquímica tipo filtro-prensa com eletrodos (anodo e catodo) de áreas iguais a 90,2 cm ² ; 2 - bomba magnética e catodo de difusão de gás (ar); 3 - anodo de platina; 4 - trocadores de calor; 5 – rotâmetro; 6 - bomba magnética de recirculação; 7 - reservatório com capacidade de 10 L; 8 - fotorreator solar e; 9 - fonte de tensão/corrente.....	35
FIGURA 3.6 – Esquema (a) e foto (b) da célula eletroquímica tipo filtro-prensa utilizada na planta piloto de fluxo e constituída por: 1 - anodo de platina; 2 - juntas de borracha; 3 - compartimento da solução eletrolítica; 4 - catodo de difusão de gás (ar); 5 - malha de níquel e; 6 - compartimento de ar.....	36

FIGURA 3.7 – Fotorreator solar empregado na planta piloto de fluxo.....	37
FIGURA 3.8 – Representação esquemática do processo de separação via cromatografia líquida por exclusão iônica.....	43
FIGURA 3.9 – Representação geométrica do PCC usado no presente.....	49
FIGURA 4.1 – Concentração de peróxido de hidrogênio eletroformado vs. tempo de eletrólise para o processo EF, empregando-se anodo de DDB e catodo de difusão de ar em solução de Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + Fe^{2+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e aplicando-se diferentes valores de corrente: (●) 100; (■) 200 e; (▲) 300 mA.....	53
FIGURA 4.2 – Concentração de peróxido de hidrogênio eletroformado vs. tempo de eletrólise para três processos oxidativos, empregando-se anodo de DDB e catodo de de difusão de ar em solução de Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0) a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e aplicando-se uma corrente de 100 mA: (●) oxidação anódica (sem o catalisador Fe^{2+}); (■) EF com Fe^{2+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e; (▲) FEF com Fe^{2+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e lâmpada UV de 6 W.....	54
FIGURA 4.3 – Espectro UV-vis obtidos para soluções do corante AR 29 10 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, diluída 10 vezes, para diferentes tempos de eletrólise via processo EF. Condições: corrente de 100 mA, concentração de Fe^{2+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e pH 3,0	56
FIGURA 4.4 – Eficiência de descoloração vs. tempo de eletrólise para três processos oxidativos, empregando-se anodo de DDB e catodos de aço inoxidável AISI 304 (oxidação anódica) e de difusão de ar (processos EF e FEF) em solução contendo o corante AR 29 244 mg L^{-1} (100 mg L^{-1} em COT) e Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0) a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e aplicando-se uma corrente de 100 mA: (●) oxidação anódica (sem o catalisador Fe^{2+}); (■) EF com Fe^{2+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e; (▲) FEF com Fe^{2+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e lâmpada UV de 6 W.....	57

FIGURA 4.5 – Curvas de decaimento do teor de carbono orgânico total (COT) vs. tempo de eletrólise para três processos oxidativos, empregando-se anodo de DDB e catodos de aço inoxidável AISI 304 (oxidação anódica) e de difusão de ar (processos EF e FEF) em solução contendo o corante AR 29 244 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) e Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C e aplicando-se uma corrente de 100 mA: (●) oxidação anódica (sem o catalisador Fe²⁺); (■) EF com Fe²⁺ 0,5 mmol L⁻¹ e; (▲) FEF com Fe²⁺ 0,5 mmol L⁻¹ e lâmpada UV de 6 W 59

FIGURA 4.6 – Eficiência de corrente de mineralização (ECM) vs. tempo de eletrólise para três processos oxidativos, empregando-se anodo de DDB e catodos de aço inoxidável AISI 304 (oxidação anódica) e de difusão de ar (processos EF e FEF) em solução contendo o corante AR 29 244 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) e Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C e aplicando-se uma corrente de 100 mA: (●) oxidação anódica (sem o catalisador Fe²⁺); (■) EF com Fe²⁺ 0,5 mmol L⁻¹ e; (▲) FEF com Fe²⁺ 0,5 mmol L⁻¹ e lâmpada UV de 6 W 60

FIGURA 4.7 – Consumo energético (CE) vs. tempo de eletrólise para três processos oxidativos, empregando-se anodo de DDB e catodos de aço inoxidável AISI 304 (oxidação anódica) e de difusão de ar (processos EF e FEF) em solução contendo o corante AR 29 244 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) e Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C e aplicando-se uma corrente de 100 mA: (●) oxidação anódica (sem o catalisador Fe²⁺); (■) EF com Fe²⁺ 0,5 mmol L⁻¹ e; (▲) FEF com Fe²⁺ 0,5 mmol L⁻¹ e lâmpada UV de 6 W..... 61

FIGURA 4.8 – Efeito da corrente aplicada no decaimento do teor de carbono orgânico total (COT) para degradações, via processos (a) EF e (b) FEF, de soluções do corante AR 29 244 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT), Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e Fe²⁺ 0,5 mmol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C, empregando-se anodo de DDB e catodo de difusão de ar. Corrente aplicada: (●) 50 mA; (■) 100 mA; (▲) 200 mA e (○) 300 mA..... 63

FIGURA 4.9 – Efeito da corrente aplicada na eficiência de corrente de mineralização (ECM) obtido para degradações, via processos (a) EF e (b) FEF, de soluções do corante AR 29 244 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT), Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e Fe²⁺ 0,5 mmol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C, empregando-se anodo de DDB e catodo de difusão de ar. Corrente aplicada: (●) 50 mA; (■) 100 mA; (▲) 200 mA e; (○) 300 mA..... 64

FIGURA 4.10 – Efeito da concentração inicial do catalisador Fe²⁺ obtido para degradações, via processos (a) EF e (b) FEF, de soluções do corante AR 29 244 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT), Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C, empregando-se anodo de DDB e catodo de difusão de ar e corrente de 300 mA. Concentração inicial do catalisador Fe²⁺: (●) 0,2 mmol L⁻¹, (■) 0,5 mmol L⁻¹; (▲) 1,0 mmol L⁻¹ e; (○) 2,0 mmol L⁻¹ 65

FIGURA 4.11 – Efeito do pH da solução obtido para degradações, via processos (a) EF e (b) FEF, de soluções do corante AR 29 244 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT), Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ a 35 °C, empregando-se anodo de DDB e catodo de difusão de ar e corrente de 300 mA. pH: (●) 2,0; (■) 3,0; (▲) 4,0 e; (○) 6,0..... 66

FIGURA 4.12 – Remoção de COT (◆); eficiência de corrente de mineralização (MCE) (■) e consumo energético (CE) (▲) em função do tempo obtidos para a degradação, via processo EF, de solução do corante AR 29 244 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) e Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ a 35 °C, empregando-se as condições otimizadas: 300 mA; Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ e pH 3,0..... 68

FIGURA 4.13 – Remoção de COT (◆); eficiência de corrente de mineralização (MCE) (■) e consumo energético (CE) (▲) em função do tempo obtidos para a degradação, via processo FEF, de solução do corante AR 29 244 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) e Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ a 35 °C, empregando-se as condições otimizadas: 300 mA; Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ e pH 3,0..... 68

FIGURA 4.14 – Cinética de degradação, via processo FEF, do corante AR 29 244 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C, empregando-se diferentes correntes: (●) 50 mA; (■) 100 mA e; (▲) 300 mA. Inseto: análise cinética, assumindo reação de pseudo primeira ordem para degradação do corante AR 29. Variação da concentração do corante AR 29 determinada por cromatografia líquida de fase reversa..... 70

FIGURA 4.15 – Cinética de degradação, via processo FEF para a absorbância normalizada vs. Tempo de eletrólise do corante AR 29 244 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C, empregando-se diferentes correntes: (◆) 50 mA e (■) 100 mA. Inseto: análise cinética, assumindo reação de pseudo primeira ordem para degradação do corante AR 29. Variação da concentração do corante AR 29 determinada pela técnica espectrofotométrica..... 71

FIGURA 4.16 – Evolução do intermediário aromático tetrahidroxi-*p*-benzoquinona detectado por cromatografia líquida de fase reversa vs. tempo de eletrólise, via processo de FEF, de 100 mL de solução do corante AR 29 244 mg L⁻¹, Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C, empregando-se corrente de 300 mA..... 72

FIGURA 4.17 – Evolução do ácido oxálico detectado por cromatografia líquida de fase reversa vs. tempo de eletrólise, via processo de FEF, de 100 mL de solução do corante AR 29 244 mg L⁻¹, Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C, empregando-se corrente de 300 mA..... 74

FIGURA 4.18 – Evolução de ácidos carboxílicos detectados por cromatografia líquida por exclusão iônica vs. tempo de eletrólise, via processo de FEF, de 100 mL de solução do corante AR 29 244 mg L⁻¹, Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C, empregando-se corrente de 300 mA..... 75

FIGURA 4.19 – Evolução de ácidos carboxílicos detectados por cromatografia líquida por exclusão iônica vs. tempo de eletrólise, via processo de FEF, de 100 mL de solução do corante AR 29 244 mg L⁻¹, Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C, empregando-se corrente de 300 mA..... 76

FIGURA 4.20 – Evolução da concentração de íons (●) nitrato (NO₃⁻) e (■) amônio (NH₄⁺), detectados por HPLC de troca iônica vs. tempo de eletrólise, via processo de FEF, de 100 mL de solução do corante AR 29 244 mg L⁻¹, Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C, empregando-se corrente de 300 mA..... 77

FIGURA 4.21 – Sequência de reação proposta para a degradação do corante AR 29 via processo FEF. THPB: tetrahidroxi-*p*-benzoquinona..... 79

FIGURA 4.22 – Concentração de ácido oxálico determinada por cromatografia líquida de troca iônica vs. tempo de eletrólise para três processos oxidativos, empregando-se anodo de DDB e catodos de aço inoxidável AISI 304 (oxidação anódica) e de difusão de ar (processos EF e FEF) em 100 mL de solução contendo o corante AR 29 244 mg L⁻¹ e Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C e aplicando-se uma corrente de 100 mA: (▲) oxidação anódica (sem o catalisador Fe²⁺); (●) EF com Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ e (■) FEF com Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ e lâmpada UV de 6 W..... 81

FIGURA 4.23 – Concentração de ácido oxâmico determinada por cromatografia líquida de troca iônica vs. tempo de eletrólise para três processos oxidativos, empregando-se anodo de DDB e catodos de aço inoxidável AISI 304 (oxidação anódica) e de difusão de ar (processos EF e FEF) em 100 mL de solução contendo o corante AR 29 244 mg L⁻¹ e Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C e aplicando-se uma corrente de 100 mA: (▲) oxidação anódica (sem o catalisador Fe²⁺); (●) EF com Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ e (■) FEF com Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ e lâmpada UV de 6 W..... 81

- FIGURA 4.24 – Superfícies de resposta geradas a partir da equação (4.2) para: (a) COT_{120} vs. concentração de Fe^{2+} e corrente e (b) COT_{120} vs. pH e corrente, após 120 min de degradação, via processo FEFS, de soluções de paracetamol 157 mg L^{-1} em $Na_2SO_4\ 0,05\text{ mol L}^{-1}$ a $35\text{ }^\circ\text{C}$; dados na Tabela 4.1..... 87
- FIGURA 4.25 – Superfícies de resposta geradas a partir da equação (4.3) para: (a) CE_{120} vs. concentração de Fe^{2+} e corrente e (b) CE_{120} vs. pH e concentração de Fe^{2+} , após 120 min de degradação, via processo FEFS, de soluções de paracetamol 157 mg L^{-1} em $Na_2SO_4\ 0,05\text{ mol L}^{-1}$ a $35\text{ }^\circ\text{C}$; dados na Tabela 4.1... 90
- FIGURA 4.26 – Superfícies de resposta geradas a partir da equação (4.4) para: (a) ECM_{120} vs. pH e corrente e (b) ECM_{120} vs. pH e concentração de Fe^{2+} , após 120 min de degradação, via processo FEFS, de soluções de paracetamol 157 mg L^{-1} em $Na_2SO_4\ 0,05\text{ mol L}^{-1}$ a $35\text{ }^\circ\text{C}$; dados na Tabela 4.1..... 91
- FIGURA 4.27 – (a) Gráfico de resíduos vs. valores estimados e (b) Gráfico dos valores de COT_{120} previstos vs. valores de COT_{120} observados para o modelo quadrático desenvolvido para a remoção do COT_{120} . Resíduo = valor observado – valor estimado..... 96
- FIGURA 4.28 – Valores de (●) remoção de COT; (■) eficiência de corrente de mineralização (MCE) e ▲) consumo energético (CE) em função do tempo obtidos para a degradação, via processo FEFS, de solução do fármaco paracetamol 157 mg L^{-1} (100 mg L^{-1} em COT) e $Na_2SO_4\ 0,05\text{ mol L}^{-1}$ a $35\text{ }^\circ\text{C}$, empregando-se as condições otimizadas: $5,0\text{ A}$; $0,4\text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} e pH $3,0$ 98
- FIGURA 4.29 – Cinética de degradação, via processo FEFS, do fármaco paracetamol 157 mg L^{-1} (100 mg L^{-1} em COT) em $Na_2SO_4\ 0,05\text{ mol L}^{-1}$ e a $35\text{ }^\circ\text{C}$, empregando-se as condições otimizadas: $5,0\text{ A}$, $0,4\text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} e pH $3,0$. Inseto: análise cinética, assumindo reação de pseudo primeira ordem para a degradação do paracetamol. Variação da concentração do paracetamol determinada por cromatografia líquida de fase reversa..... 100

FIGURA 4.30 – Evolução dos intermediários aromáticos: (■) hidroquinona, (▲) *p*-benzoquinona e (◆) tetrahidroxi-*p*-benzoquinona detectados por cromatografia líquida de fase reversa vs. tempo de eletrólise, via processo de FEFS, de 10 L de solução do paracetamol 157 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e a 35 °C, empregando-se as condições otimizadas: 5,0 A, 0,4 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 3,0 102

FIGURA 4.31 – Evolução dos ácidos carboxílicos: (▲) succínico, (▽) láctico, (■) oxâmico, (△) oxálico e (●) fórmico detectados por cromatografia líquida por exclusão iônica vs. tempo de eletrólise, via processo de FEFS, de 10 L de solução do paracetamol 157 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e a 35 °C, empregando-se as condições otimizadas: 5,0 A, 0,4 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 3,0 104

FIGURA 4.32 – Evolução da concentração de íons NH₄⁺ detectados por cromatografia líquida por exclusão iônica vs. tempo de eletrólise, via processo de FEFS, de 10 L de solução do paracetamol 157 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e a 35 °C, empregando-se as condições otimizadas: 5,0 A, 0,4 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 3,0..... 105

FIGURA 4.33 – Sequência de reação proposta para a degradação do fármaco paracetamol via processo FEFS..... 107

FIGURA 4.34 – Valores de (a) remoção de COT e (b) eficiência de corrente de mineralização (ECM) em função do tempo obtidos para a degradação, via processo FEFS, de solução do herbicida MCPA 186 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) e Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ a 35 °C, empregando-se as seguintes condições experimentais: (□) 7,0 A, 0,75 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 2,0 (exp. 2); (○) 7,0 A, 0,75 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 4,0 (exp. 6); (▼) 1,6 A, 1,25 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 3,0 (exp. 9); (◇) 8,4 A, 1,25 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 3,0 (exp. 10) e; (▽) 5,0 A, 2,09 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 3,0 (exp. 12)..... 110

- FIGURA 4.35 – Superfícies de resposta geradas a partir da equação (4.15) para: (a) COT_{120} vs. corrente e concentração de Fe^{2+} e (b) COT_{120} vs. pH e concentração de Fe^{2+} , após 120 min de degradação, via processo FEFS, de soluções de MCPA 186 mg L^{-1} em $Na_2SO_4\ 0,05\text{ mol L}^{-1}$ a $35\text{ }^\circ\text{C}$; dados na Tabela 4.3 113
- FIGURA 4.36 – Superfícies de resposta geradas a partir da equação (4.16) para: (a) ECM_{120} vs. corrente e pH e (b) ECM_{120} vs. corrente e concentração de Fe^{2+} , após 120 min de degradação, via processo FEFS, de soluções de MCPA 186 mg L^{-1} em $Na_2SO_4\ 0,05\text{ mol L}^{-1}$ a $35\text{ }^\circ\text{C}$; dados na Tabela 4.3..... 115
- FIGURA 4.37 – Superfícies de resposta geradas a partir do planejamento composto central e usando a equação (4.17) para o consumo energético (EC) após 120 minutos de tratamento FEFS, empregando a planta piloto de fluxo. (a) CE_{120} para corrente vs. concentração de Fe^{2+} e (b) CE_{120} para concentração de Fe^{2+} vs. pH..... 116
- FIGURA 4.38 – (a) Gráfico de resíduos vs. valores estimados e (b) Gráfico dos valores de CE_{120} previstos de vs. valores de CE_{120} observados para o modelo quadrático desenvolvido para CE_{120} . Resíduo = valor observado – valor estimado 119
- FIGURA 4.39 – Valores de (●) remoção de COT; (■) eficiência de corrente de mineralização (MCE) e (▲) consumo energético (CE) em função do tempo obtidos para a degradação, via processo FEFS, de solução do herbicida MCPA 186 mg L^{-1} (100 mg L^{-1} em COT) e $Na_2SO_4\ 0,05\text{ mol L}^{-1}$ a $35\text{ }^\circ\text{C}$, empregando-se as condições otimizadas: $5,0\text{ A}$; $1,0\text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} e pH $3,0$ 121
- FIGURA 4.40 – Cinética de degradação, via processo FEFS, do MCPA 186 mg L^{-1} (100 mg L^{-1} em COT) em $Na_2SO_4\ 0,05\text{ mol L}^{-1}$ e a $35\text{ }^\circ\text{C}$, empregando-se as condições otimizadas: $5,0\text{ A}$, $1,0\text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} e pH $3,0$. Inseto: análise cinética, assumindo reação de pseudo primeira ordem para a degradação do MCPA. Variação da concentração do MCPA determinada por cromatografia líquida de fase reversa..... 122

FIGURA 4.41 – Evolução dos intermediários aromáticos: (▲)4-cloro-2-metilfenol, (◆) metilhidroquinona e (■) metil-*p*-benzoquinona detectados por cromatografia líquida de fase reversa vs. tempo de eletrólise, via processo de FEFS, de 10 L de solução de MCPA 186 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e a 35 °C, empregando-se as condições otimizadas: 5,0 A, 1,0 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 3,0..... 124

FIGURA 4.42 – Evolução (a) dos ácidos carboxílicos: (▲) succínico, (△) málico, (■) tartrônico, (◇) glicólico, (●) oxálico e (▽) fórmico detectados por cromatografia líquida por exclusão iônica e (b) concentração dos íons Cl⁻ detectados por cromatografia líquida de troca iônica vs. tempo de eletrólise, via processo de FEFS, de 10 L de solução de MCPA 186 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e a 35 °C, empregando-se as condições otimizadas: 5,0 A, 1,0 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 3,0..... 126

FIGURA 4.43 – Sequência de reação proposta para a degradação do herbicida MCPA via processo FEFS..... 128

RESUMO

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE MINERALIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS UTILIZANDO SISTEMAS ELETRO-FENTON E FOTOELETRO-FENTON POR IRRADIAÇÃO UV ARTIFICIAL E SOLAR – Processos eletroquímicos oxidativos avançados baseados na reação de Fenton, tais como eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton por irradiação UV artificial (FEF) e solar (FEFS) foram empregados no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos (o corante têxtil AR 29 – vermelho ácido 29, o fármaco paracetamol e o herbicida MCPA – ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético). Além disso, foram realizados estudos cinéticos da degradação destes compostos, empregando-se planejamentos fatoriais para analisar, simultaneamente, a influência das variáveis corrente, concentração inicial do catalisador Fe^{2+} e pH, bem como a metodologia de superfície de resposta para otimizar as condições experimentais. Finalmente, também foram utilizadas técnicas cromatográficas para identificação e quantificação dos intermediários do processo de degradação, dentre os quais compostos aromáticos, ácidos carboxílicos e íons inorgânicos. Para os três compostos investigados, constatou-se que o principal oxidante foi o radical hidroxila, $\cdot\text{OH}$ produzido pela reação de Fenton entre o catalisador Fe^{2+} adicionado e o H_2O_2 eletrogerado pela redução de O_2 na superfície do catodo de difusão de ar, bem como pela fotólise de espécies de Fe^{3+} hidroxiladas. Ademais, o emprego da radiação UV, seja por meio de fonte artificial ou solar, favoreceu a rápida remoção de complexos de Fe^{3+} formados com ácidos carboxílicos, os quais não eram efetivamente removidos pelo radical $\cdot\text{OH}$. No caso do corante AR 29, a maior eficiência foi obtida para o processo FEF (95% de remoção do COT – carbono orgânico total), seguido pelo processo EF; o processo de oxidação anódica apresentou o menor desempenho. Para os compostos paracetamol e MCPA, investigados somente pelo processo FEFS, foram obtidos valores de remoção de COT de 75% e 74% para as condições ótimas em 120 min de eletrólise, respectivamente. Além disso, foram obtidos valores de ECM – eficiência de corrente de mineralização de 71% para o paracetamol e 72% para o MCPA com valores de CE – consumo energético de $93 \text{ kW h kg}^{-1} \text{ COT}$ ($7,0 \text{ kW h m}^{-3}$) e $87,7 \text{ kW h kg}^{-1} \text{ COT}$ ($6,6 \text{ kW h m}^{-3}$), respectivamente. Por fim, empregando-se distintas técnicas de cromatografia líquida para identificação e quantificação dos intermediários gerados, foram propostos mecanismos plausíveis para os processos de degradação dos três compostos investigados, até completa conversão a CO_2 e água.

ABSTRACT

OPTIMIZATION OF THE MINERALIZATION PROCESS OF ORGANIC COMPOUNDS USING ELECTRO-FENTON AND PHOTO-FENTON SYSTEMS BY ARTIFICIAL AND SOLAR UV IRRADIATION – Electrochemical advanced oxidation processes based on the Fenton's reaction, such as electro-Fenton (EF) and photoelectro-Fenton (PEF) using artificial and solar UV irradiation were employed in the treatment of effluents containing organic compounds (the textile dye AR 29 – acid red 29, the drug paracetamol and the herbicide MCPA – 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid). Furthermore, kinetic studies of degradation of these compounds were performed, using factorial design in order to analyze simultaneously the influence of the parameters current, initial concentration of the catalyst Fe^{2+} and pH as well as the response surface methodology in order to optimize the experimental conditions. Finally, chromatographic techniques were also used for identification and quantification of the intermediates of the degradation process, among which aromatic compounds, carboxylic acids and inorganic ions. For the three investigated compounds, it was found that the main oxidant was the hydroxyl radical, $\cdot\text{OH}$ produced by the Fenton's reaction between the catalyst Fe^{2+} added and the H_2O_2 electrogenerated by the O_2 reduction at the surface of the diffusion air cathode as well as by the photolysis of hydroxylated Fe^{3+} species. Additionally, the use of the UV radiation, either by artificial or solar source, promoted the fast removal of Fe^{3+} complexes formed with carboxylic acids which were not actually removed by the $\cdot\text{OH}$ radical. In the case of AR 29 dye, the highest efficiency was obtained for the PEF process (TOC – total organic carbon removal of 95%), followed by EF process; the anodic oxidation presented the lowest performance. For paracetamol and MCPA, investigated only by the PEF process, values of TOC removal of 75 % and 74 % for the optimal conditions at 120 min electrolysis were obtained, respectively. Moreover, MCE – mineralization current efficiency values of 71% for paracetamol and 72% for MCPA with EC – energy consumption values of 93 kW h kg^{-1} TOC (7.0 kW h m^{-3}) and 87.7 kW h kg^{-1} TOC (6.6 kW h m^{-3}) were obtained, respectively. Finally, using distinct liquid chromatography techniques in order to identify and quantify the generated intermediates, plausible mechanisms for degradation of the three investigated compounds up to their complete conversion to CO_2 and water were proposed.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS.....	9
2.1. PROCESSOS CONVENCIONAIS.....	9
2.2. PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS.....	11
2.3. PROCESSOS ELETROQUÍMICOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA.....	12
2.3.1. PROCESSOS DE OXIDAÇÃO DIRETA OU ANÓDICA.....	14
2.3.2. PROCESSOS ELETRO-FENTON (EF).....	18
2.3.3. PROCESSOS FOTOELETRO-FENTON (FEF).....	21
2.4. CINÉTICA DOS PROCESSOS ELETRO-FENTON – MODELO MATEMÁTICO.....	22
2.5. BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DOS PROCESSOS ELETRO-FENTON E FOTOELETRO-FENTON.....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1. REAGENTES UTILIZADOS.....	29
3.2. EQUIPAMENTOS E SISTEMAS ELETROQUÍMICOS UTILIZADOS.....	30
3.2.1. CÉLULA ELETROQUÍMICA EMPREGADA.....	31
3.2.2. ELETRODOS EMPREGADOS.....	32
3.2.3. PLANTA PILOTO DE FLUXO.....	35
3.2.3.1. CÉLULA ELETROQUÍMICA TIPO FILTRO-PRENSA.....	36
3.2.3.2. FOTORREATOR SOLAR.....	37
3.3. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS.....	38
3.3.1. QUANTIFICAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	38
3.3.2. MEDIDAS DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).....	39

3.3.3. MONITORAMENTO DA DESCOLORAÇÃO DAS SOLUÇÕES DO CORANTE AR 29.....	40
3.3.4. MEDIDAS CROMATOGRÁFICAS.....	41
3.4. TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	46
3.5. OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL.....	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AR 29 MEDIANTE OXIDAÇÃO ANÓDICA E PROCESSOS EF E FEF.....	51
4.1.1. ELETROGERAÇÃO DE H₂O₂ NO CATODO DE DIFUSÃO DE AR.....	52
4.1.2. DEGRADAÇÃO COMPARATIVA DO CORANTE AR 29 VIA OXIDAÇÃO ANÓDICA E PROCESSOS EF E FEF.....	55
4.1.2.1. EFICIÊNCIA DE DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AR 29.....	55
4.1.2.2. DECAIMENTO DO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT), EFICIÊNCIA DE CORRENTE DE MINERALIZAÇÃO (ECM) E CONSUMO ENERGÉTICO (CE) PARA O CORANTE AR 29.....	58
4.1.3. DEGRADAÇÃO DO CORANTE AR 29 EMPREGANDO-SE OS PROCESSOS EF E FEF.....	62
4.1.3.1. EFEITO DAS VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS.....	62
4.1.3.2. DECAIMENTO DO TEOR DE CARBÔNICO ORGÂNICO TOTAL (COT), EFICIÊNCIA DE CORRENTE DE MINERALIZAÇÃO (ECM) E CONSUMO ENERGÉTICO (CE) PARA AS CONDIÇÕES OTIMIZADAS.....	67
4.1.3.3. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AR 29.....	69
4.1.3.4. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE INTERMEDIÁRIO AROMÁTICO, ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E ÍONS INORGÂNICOS.....	72
4.1.3.5. SEQUÊNCIA DE REAÇÃO PROPOSTA PARA A DEGRADAÇÃO DO CORANTE AR 29.....	78

4.1.4. DEGRADAÇÃO COMPARATIVA DOS ÁCIDOS OXÁLICO E OXÂMICO EMPREGANDO OXIDAÇÃO ANÓDICA E PROCESSOS EF E FEF.....	80
4.2. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO PARACETAMOL MEDIANTE PROCESSO FEF POR IRRADIAÇÃO SOLAR.....	82
4.2.1. EFEITO DAS VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS.....	84
4.2.2. VALIDAÇÃO DOS MODELOS QUADRÁTICOS DESENVOLVIDOS.....	92
4.2.3. OTIMIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO PARACETAMOL VIA PROCESSO FEFS.....	97
4.2.3.1. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO PARACETAMOL.....	99
4.2.3.2. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE INTERMEDIÁRIOS AROMÁTICOS.....	100
4.2.3.3. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.....	102
4.2.3.4. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ÍONS INORGÂNICOS.....	104
4.2.4. SEQUÊNCIA DE REAÇÃO PROPOSTA PARA A DEGRADAÇÃO DO PARACETAMOL.....	106
4.3. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA MCPA MEDIANTE PROCESSO FEF POR IRRADIAÇÃO SOLAR.....	108
4.3.1. EFEITO DAS VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS.....	111
4.3.2. VALIDAÇÃO DOS MODELOS QUADRÁTICOS DESENVOLVIDOS.....	117
4.3.3. OTIMIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO MCPA VIA PROCESSO FEFS.....	120
4.3.3.1. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO MCPA.....	121
4.3.3.2. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE INTERMEDIÁRIOS AROMÁTICOS, ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E ÍON INORGÂNICO.....	123
4.3.4. SEQUÊNCIA DE REAÇÃO PROPOSTA PARA A DEGRADAÇÃO DO MCPA.....	127
5. CONCLUSÕES.....	129
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	133

1. INTRODUÇÃO

O ciclo da água, também conhecido como ciclo hidrológico, diz respeito à circulação da água que ocorre entre a superfície terrestre e a atmosfera, sendo impulsionado e mantido fundamentalmente pela energia solar, em conjunto com os fenômenos de rotação da terra e da ação do campo gravitacional. Esta recirculação da água é responsável pela purificação e redistribuição da mesma em todo o globo terrestre, sendo, portanto, continuamente reciclada (VILLELA, 1980; USGS, 2011). A Figura 1.1 ilustra o ciclo da água, o qual se inicia com o fenômeno de *evaporação* da água proveniente dos mares, lagos e rios e até mesmo da transpiração de plantas. O fenômeno de *sublimação* também pode ocorrer se manifestando principalmente nos pólos e em regiões montanhosas, levando à transformação direta sólido-gás, embora em proporções muito pequenas quando comparado ao fenômeno de *evaporação*. Conforme o vapor se eleva na atmosfera, começa a resfriar-se até sua *condensação* e posterior formação de nuvens, as quais se movimentam ao redor do globo. A água contida nas nuvens retorna à superfície da terra, *precipitando* como chuvas e nevascas.

Quando a água alcança o solo, diferentes processos podem ocorrer (REICHARDT, 1987):

- Evaporação e transpiração da água, a qual retorna para a atmosfera.
- Penetração na superfície da terra, formando então parte de águas subterrâneas por meio de processos de *infiltração*, os quais são governados por condições de superfície do solo como textura, porosidade, composição e permeabilidade do perfil do solo.
- A água precipitada pode *escoar* para o oceano, principalmente na forma de rios, lagos e córregos.
- A água que se infiltra nos solos ainda está sujeita a evaporação direta e a absorção pela vegetação, a qual, por meio da transpiração, devolve a água para a atmosfera. Esse processo é chamado de *evapotranspiração* e ocorre na região onde há tanto ar como água entre as partículas do solo.

INTRODUÇÃO



FIGURA 1.1 - Ilustração do ciclo hidrológico. Adaptado da página United States Geological Survey (USGS, 2011).

Em seguida, esse ciclo recomeça e segue, sucessivamente, e a terra sofre desta forma um processo contínuo de esgotamento e abastecimento de forma relativamente estável. Entretanto, o desenvolvimento de atividades humanas requer o consumo de água para as mais diversas finalidades, o que pode ocasionar alterações nesse equilíbrio (REICHARDT, 1987). Além disso, impactos ambientais podem ocasionar mudanças nos regimes de chuvas, causando em algumas áreas chuvas (ou nevascas) excessivas, enquanto que em outras, escassez de água, podendo levar até a desertificação de imensas áreas (VILLELA, 1980).

Adicionalmente, a água consumida é devolvida à natureza, sendo que na maioria dos casos poluída, independentemente se proveniente de atividades de consumo humano, industrial ou agrícola. Em alguns casos, a poluição das águas atinge níveis tão altos, dificultando seu tratamento e retorno ao ciclo hidrológico. Essas características se tornam ainda mais preocupantes, sabendo-se que aproximadamente 97,5% das águas presentes no planeta são salgadas, 1,5% se encontram na forma de gelo nos pólos e apenas 1,0% restante é água doce com potencial aproveitamento pelo homem (VILLELA, 1980). Levando em consideração

INTRODUÇÃO

esses dados e que a população mundial é da ordem de 7 bilhões, a escassez de água representa um problema extremamente grave e preocupante. Entretanto, é importante ressaltar que o problema relacionado à água diz respeito muito mais à sua qualidade do que sua quantidade disponível (USGS, 2011).

Nos últimos anos, encontros vêm sendo realizados tendo como tema principal água e sua qualidade. Em 2010, por exemplo, após recomendação da Comissão sobre o Desenvolvimento Sustentável e com o respaldo da Conferência Ministerial de Haia na Holanda, foi criado o Programa Mundial de Avaliação dos Recursos Hídricos (WWAP - World Water Assessment Programme) (WWAP, 2011), visando supervisionar questões referentes ao uso da água doce. Nesse mesmo fórum, foi publicado o primeiro relatório sobre o desenvolvimento dos recursos hídricos no mundo. Após isso, a cada três anos, a ONU - Organização das Nações Unidas atualizará os dados desse relatório sobre a condição da água em níveis mundiais. Neste contexto, fica evidente a necessidade em desenvolver formas de gerar um consumo sustentável desse bem tão precioso e de primordial importância para a manutenção da vida, que é a água.

Com o crescimento exponencial da população e, conseqüentemente, da necessidade por alimentos e produtos industrializados, diversas classes de contaminantes vêm causando preocupações, em função do seu descarte em níveis assustadores no ambiente. Dentre as classes de poluentes existentes, destacam-se a dos fármacos, herbicidas e corantes têxteis sintéticos, os quais têm despertado crescentes interesses, nos últimos anos, com respeito ao desenvolvimento de técnicas eficientes para sua eliminação. Isso se deve às suas potenciais características tóxicas e mutagênicas. Além disso, esses compostos (geralmente orgânicos) apresentam alta estabilidade, devido ao alto grau de aromaticidade presente nas suas estruturas (PAGGA & BROWN, 1986).

O aumento populacional, aliado ao desenvolvimento dos países, tem gerado grande preocupação com respeito à qualidade de águas, tanto para consumo humano, quanto para a manutenção da flora e fauna selvagens. Além disso, estima-se que o consumo médio diário de água por pessoa gira em torno de 25 L/dia nos países em desenvolvimento e entre 50 e 500 L/dia nos países desenvolvidos (UNEP, 2011). No Brasil, o consumo médio de água gira em torno de 200 L/dia, o que está muito acima dos 110 L/dia considerados suficientes para consumo e higiene pela ONU – Organização das Nações Unidas (SABESP, 2011).

INTRODUÇÃO

Isto tem afetado diretamente o ciclo hidrológico, causando estresse nas fontes de água através de atividades antropogênicas provenientes de atividades industriais, agrícolas e de atividades humanas nas regiões urbanas (PETROVIC *et al.*, 2003). Adicionalmente, estima-se que, somente na Europa, em média 42% da água consumida é empregada na agricultura, 23% na indústria, 18% no consumo urbano e 17% para a produção de energia (UNEP, 2011).

É bem conhecido que efluentes residenciais podem conter diversos tipos de contaminantes, dentre os quais vírus, bactérias, nitratos, metais pesados e compostos orgânicos, tais como produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PPCPs – pharmaceuticals and personal care products) (BOUND & VOULVOULIS, 2005), podendo incluir drogas terapêuticas, produtos de uso veterinário, perfumarias e cosméticos (REUNGOAT *et al.*, 2011). Grande destaque vem sendo dado aos PPCPs a nível mundial nos últimos anos, os quais estão sendo denominados “contaminantes emergentes”, visto que até recentemente não eram considerados contaminantes, embora estejam presentes no ambiente em escala global (USGS, 2011).

Os PPCP's são encontrados preferencialmente nas regiões habitadas, nas suas proximidades e em quaisquer corpos d'água influenciados pelo esgoto bruto e/ou tratado, incluindo rios, riachos, águas subterrâneas, ambientes marinhos costeiros e muitas outras fontes de água potável (REUNGOAT *et al.*, 2011). Neste contexto, os PPCPs e seus efeitos no meio ambiente estão sendo amplamente investigados nos últimos anos (ESPLUGAS *et al.*, 2007; HOLLENDER *et al.*, 2009; NAKADA *et al.*, 2007). Pesquisas já sugerem que certos medicamentos (os quais estão incluídos entre os PPCPs) podem causar danos ecológicos. Ademais, alguns destes contaminantes ou produtos gerados após suas transformações, podem também promover alterações no sistema endócrino humano (WAISSMANN, 2002), ou seja, podem levar a alterações na produção do hormônio feminino estrogênio. Segundo a SBEM - Sociedade Brasileira de Endocrinologia e Metabologia, esse perturbador pode ainda afetar a formação de fetos e favorecer o surgimento de câncer, diabetes, obesidade, puberdade precoce e problemas cardíacos (GUIMARÃES, 2011; KOIFMAN *et al.*, 2002).

Por outro lado, a contaminação de águas provenientes de efluentes industriais é resultado de vários tipos de processos industriais e práticas de descarte. Os resíduos industriais consistem tanto de substâncias inorgânicas como

INTRODUÇÃO

orgânicas, sendo que os resíduos contendo inorgânicos são formados basicamente por íons metálicos, enquanto que os contendo orgânicos incluem pesticidas, solventes, matéria orgânica em decomposição, compostos provenientes de indústrias farmacêuticas, corantes orgânicos sintéticos etc. (EPA, 2011). Dentre as diversas atividades industriais geradoras de contaminantes de águas, destacam-se as indústrias do ramo têxtil e farmacêutico (FORGACS *et al.*, 2004; SUI *et al.*, 2011).

A classe dos corantes têxteis sintéticos tem atraído crescente interesse nos últimos anos, visto que correspondem a uma das maiores fontes poluidoras de águas, devido à alta quantidade de água necessária nos processos de tingimento (KALYANI *et al.*, 2008). Ainda em 2004, a estimativa para a produção de corantes têxteis sintéticos beirava as 10 mil ton/ano, sendo que cerca de 2% deste total eram perdidos na produção e 10% no seu uso (FORGACS *et al.*, 2004). Segundo KUNZ *et al.* (2002), cerca de 10 mil diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de 700 mil ton no mundo e 26,5 mil ton somente no Brasil. Além disso, estima-se que 280 mil ton de corantes têxteis em efluentes industriais são descartadas anualmente (JIN *et al.*, 2007). Entre as várias classes de corantes têxteis sintéticos produzidos, aproximadamente 50% correspondem à classe dos corantes azos, aparecendo predominantemente, portanto, nos efluentes contendo corantes (ZHAO & HARDIN, 2007). Recentemente, o interesse em reduzir e/ou eliminar estes contaminantes de águas residuais vem crescendo bastante, já que são considerados potencialmente tóxicos e mutagênicos (ALI, 2010) devido à ruptura de grupos azo ($-N=N-$), o que pode ocasionar a formação de aminas aromáticas (PINHEIRO *et al.*, 2004). Adicionalmente, esses compostos apresentam alta estabilidade sob exposição à luz solar e alta resistência à biodegradabilidade em condições aeróbias (MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS, 2009; RUIZ *et al.*, 2011) devido ao alto grau de aromaticidade presente nas suas estruturas químicas (PAGGA & BROWN, 1986).

Com relação às atividades agrícolas, os pesticidas representam a principal fonte de contaminantes (ÖZCAN *et al.*, 2008a), tendo como objetivos prevenir, destruir ou mesmo repelir possíveis pragas de uma dada cultura (PRIMEL *et al.*, 2005). Pesticida é um termo genérico que abrange um amplo espectro de compostos biologicamente ativos, tendo como principais classes os herbicidas, fungicidas e inseticidas. Mais de 1400 ingredientes ativos são encontrados em todo o mundo em várias misturas comerciais (SABBIK *et al.*, 2000). O emprego desses

INTRODUÇÃO

produtos químicos tem intensificado a produção agrícola nas últimas décadas, porém tem gerado graves problemas atribuídos ao seu potencial tóxico, cancerígeno e mutagênico (VERGILI & BARLAS, 2009). Na maioria dos casos, esses compostos atingem os leitos de água, comprometendo a fauna aquática. Infelizmente, não apenas a fauna aquática acaba comprometida, mas também a população em geral, pois muitos desses compostos, amplamente e indiscriminadamente empregados, são relativamente persistentes e resistentes a biodegradabilidade (ÖZCAN *et al.*, 2008b). Ademais, o uso difundido e o descarte de pesticidas por agricultores, instituições e o público em geral levam a muitas fontes possíveis de contaminação por agrotóxicos no meio ambiente, principalmente em águas superficiais e subterrâneas (BAIRD, 2002). Outro fator preocupante é que muitos destes compostos têm sido detectados em amostras de água (BIZUIK *et al.*, 1996). Por fim, sabe-se que desde a década de 70 o Brasil se encontra entre os maiores consumidores mundiais de pesticidas (LANÇAS *et al.*, 1997), fato este que reforça a necessidade de desenvolvimento de técnicas que proporcionem formas eficientes de detecção e eliminação destes contaminantes, em especial de leitos de água.

Considerando a problemática referente à disponibilidade e, principalmente, à qualidade da água, atualmente diversas metodologias vêm sendo propostas e aplicadas para o tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos persistentes (MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS, 2009). Dentre estas, os processos eletroquímicos de oxidação avançada (EAOPs - Electrochemical Advanced Oxidation Processes) têm sido amplamente investigados com a finalidade de tratar e descontaminar efluentes contendo compostos orgânicos (JÜTTNER *et al.*, 2000; MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS, 2009), empregando-se diversas técnicas eletroquímicas (IRMAK *et al.*, 2006; FLOX *et al.*, 2007; BRILLAS *et al.*, 2009; GARCIA-SEGURA & BRILLAS, 2011; ZAREI *et al.*, 2010; RUIZ *et al.*, 2011). Como discutido em detalhes no próximo capítulo do presente trabalho, essas técnicas surgem como uma excelente alternativa para o tratamento destes efluentes devido sua compatibilidade ambiental, versatilidade e elevada eficiência (MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS, 2009). Nos últimos anos, os processos eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton (FEF) vêm sendo amplamente empregados na literatura especializada por serem mais eficientes em função da complementaridade entre os processos utilizados em conjunto (BRILLAS *et al.*, 2009), empregando-se reatores em fluxo (KURBUS *et al.*, 2002; BADELLINO *et al.*, 2006; BADELLINO *et al.*, 2007).

INTRODUÇÃO

Tendo em conta o acima exposto, no presente trabalho foi investigado o processo de mineralização de três compostos orgânicos [o corante têxtil sintético AR 29 – *vermelho ácido 29*, o fármaco *paracetamol* e o herbicida *MCPA – ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético*], utilizando-se os processos eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton por irradiação artificial (FEF) e solar (FEFS). Dado que tais processos podem ser influenciados por diferentes variáveis tais como corrente elétrica aplicada (para processos operando no modo galvanostático), temperatura, concentração inicial do composto orgânico, concentração inicial de catalisador e pH, métodos estatísticos multivariados (planejamentos fatoriais e metodologia de superfície de resposta) também foram empregados a fim de otimizar tais parâmetros.

O corante têxtil sintético AR 29 – *vermelho ácido 29* foi escolhido visto que pertence a classe dos corantes azos que correspondem à aproximadamente metade dos mais de 10 mil diferentes corantes produzidos atualmente (ZHAO & HARDIN, 2007) e, também, em virtude da sua ampla aplicação na indústria têxtil (OLIVEIRA *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2007). Outras justificativas para a escolha deste corante são a enorme quantidade de água necessária no seu processo de produção e tingimento (KALYANI *et al.*, 2009), sua toxicidade e mutagenicidade (ALI, 2010) e sua alta resistência à biodegradabilidade (MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS, 2009; RUIZ *et al.*, 2011).

Com relação aos fármacos, tem havido uma crescente preocupação com respeito à sua ocorrência, destino e efeitos adversos dos seus resíduos no ambiente aquático (SIRÉS *et al.*, 2006; FATTA-KASSINOS *et al.*, 2011). Nesse contexto, optou-se em estudar o processo de degradação do fármaco *paracetamol*, uma vez que é amplamente empregado em nível mundial. Somente na Inglaterra, aproximadamente 400 ton são consumidas anualmente (SEBASTINE & WAKEMAN, 2003), tendo sido encontrado em concentrações de até 6 $\mu\text{g L}^{-1}$ em efluentes da Europa (TERNES, 1998) e de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ em águas naturais nos EUA (KOLPIN *et al.*, 2002).

O herbicida *MCPA – ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético* foi escolhido para ser investigado neste trabalho, pois é amplamente utilizado no controle seletivo de diversas culturas perenes, pastagens e gramados (BOYE *et al.*, 2006), estando também freqüentemente presente em águas naturais em níveis de contaminação relativamente altos ($\sim 374 \text{ ng L}^{-1}$) (DONALD *et al.*, 2007). Além disso, é um herbicida

INTRODUÇÃO

que pertence à classe dos ácidos fenoxiacéticos, considerados altamente cancerígenos (CABRAL *et al.*, 2003). Outra justificativa para a sua escolha é que esse herbicida ocorre predominantemente na forma aniônica no pH da maioria dos solos, podendo assim ser facilmente lixiviado e contaminar aquíferos (IGLESIAS *et al.*, 2010).

Finalmente, até onde se conhece, há poucos dados na literatura relatando estudos da mineralização dos compostos orgânicos escolhidos, empregando-se os processos eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton por irradiação artificial (FEF) e solar (FEFS).

Portanto, os objetivos do presente trabalho foram:

- a) desenvolver metodologias ambientalmente amigáveis para a degradação de efluentes contendo compostos orgânicos [o corante AR 29 – *vermelho ácido 29*, o fármaco *paracetamol* e o herbicida MCPA – *ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético*], utilizando-se os processos eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton por irradiação artificial (FEF) e solar (FEFS);
- b) otimizar, empregando métodos estatísticos multivariados (planejamentos fatoriais e metodologia de superfície de resposta), os processos de mineralização dos compostos orgânicos citados, investigando a influência dos seguintes parâmetros: densidade de corrente, concentração inicial do composto orgânico, concentração inicial do catalisador Fe^{2+} e pH;
- c) identificar e quantificar os intermediários dos compostos orgânicos citados, utilizando técnicas cromatográficas;
- d) estudar a cinética dos processos de mineralização dos compostos orgânicos citados e propor mecanismos plausíveis para tais processos.

2. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS

Como já mencionado anteriormente, dada a problemática referente à disponibilidade e, principalmente, à qualidade da água, atualmente diversas metodologias vêm sendo propostas e aplicadas para o tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos persistentes. De acordo com MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS (2009), tais processos podem ser divididos basicamente em:

- Processos químicos;
- Processos físico-químicos;
- Tratamentos biológicos;
- Processos oxidativos avançados (POAs);
- Decomposição enzimática e;
- Métodos eletroquímicos.

Dos métodos destacados acima, os três primeiros são os métodos de tratamento convencionais. Dado o grande número de métodos empregados no tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos, a seguir serão discutidos apenas alguns deles, dando-se ênfase aos métodos eletroquímicos. Por fim, dentre estes últimos, serão discutidos principalmente os de oxidação anódica, eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton (FEF), já que foram os empregados no presente trabalho.

2.1. PROCESSOS CONVENCIONAIS

Em geral, os métodos empregados no tratamento de águas contaminadas, sejam provenientes do consumo humano ou de atividades industriais, são fundamentados na operação dos processos físico-químicos de precipitação e floculação/coagulação, seguidos pelo processo de tratamento biológico (MELGOZA *et al.*, 2009). Em alguns casos, esses processos apresentam eficiências relativamente altas, proporcionando remoção da carga orgânica do efluente próxima a 80%. No entanto, após o emprego desses processos, o problema relacionado ao acúmulo de lodo se torna crítico devido a dificuldades com respeito à destinação

PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS

final (FORGACS *et al.*, 2004; SANTOS *et al.*, 2007). Portanto, estes processos são pouco efetivos devido à formação de poluição secundária (CAÑIZARES *et al.*, 2006).

A floculação/coagulação baseia-se na remoção de compostos orgânicos e íons metálicos mediante a aplicação de polieletrólitos e agentes floculantes. Embora esse processo apresente o inconveniente da geração de grandes quantidades de lodo, é considerado um dos mais eficientes para a remoção de cor de efluentes (SHI *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2006; ZHOU *et al.*, 2008). Esse processo envolve a adição de íons de alumínio (Al^{3+}), cálcio (Ca^{2+}) e/ou ferro (Fe^{3+}) para posterior formação de grandes agregados (flocos), os quais são removidos por processos físicos de separação via sedimentação, flotação ou filtração (GREGORY *et al.*, 2006). Além da geração de grandes quantidades de lodo, outras desvantagens apresentadas são a dependência do pH e a baixa eficiência para compostos muito solúveis, dentre os quais corantes azos (HAI *et al.*, 2007).

O método de tratamento biológico, amplamente empregado no tratamento de efluentes têxteis (SANTOS *et al.*, 2007; FRIJTERS *et al.*, 2006; VAN DER ZEE & VILLAVERDE, 2005), pode ser conduzido via aeróbica (na presença de oxigênio) e anaeróbica (na ausência de oxigênio). Embora bastante empregados, possuem as seguintes desvantagens:

- Processo de degradação extremamente lento;
- Pequenas alterações no pH podem inibir e/ou cessar o metabolismo dos microorganismos empregados e;
- Compostos organoclorados, fenóis e até mesmo corantes tendem a ser resistentes à degradação biológica.

Outro método também empregado baseia-se no processo de adsorção. Neste, as amostras a serem tratadas são expostas a materiais adsorventes, dentre os quais carvão ativado, sílica e resinas de troca iônica (catiônica e aniônica). Embora relativamente efetivo, é um processo muito lento e com custo alto, pois requer grandes quantidades de adsorventes. Apesar de apresentar essas características negativas, é amplamente empregado no tratamento de efluentes (DANIS *et al.*, 1998; IMAMURA *et al.*, 2002). Quando a atração entre o sólido e as moléculas adsorvidas é de natureza física, ocorre uma adsorção física, ou seja, ocorre um processo de fisissorção, onde as forças de atração existentes são do tipo *van der Waals*, tornando o processo reversível, pois essas atrações são fracas.

Entretanto, quando as forças de atração são devido a ligações químicas, o processo é chamado quimissorção. Nesse processo, as ligações são muito mais fortes, dificultando muito o processo de remoção das espécies adsorvidas na superfície do sólido (GUPTA & SUHAS, 2009). Dentre os diversos tipos de adsorventes usados, destacam-se a alumina (HUANG *et al.*, 2007), a sílica gel (MCKAY *et al.*, 1999), as zeólitas (YUAN *et al.*, 2007) e o carbono ativado (CARROTT *et al.*, 2005).

2.2. PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS

Processos fotocatalíticos também têm se mostrado como tecnologias capazes de degradar diversas classes de poluentes orgânicos recalcitrantes (WEN & WAN, 1992; SOJIC *et al.*, 2010; TOOR *et al.*, 2006; TORRES *et al.*, 2008). O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos materiais mais empregados em processos fotocatalíticos, visto que são considerados quimicamente e biologicamente inertes, fotoativos e de baixo custo (FUJISHIMA *et al.*, 2000). Entretanto, o TiO_2 quando usado em fotocatalise apresenta alta incidência de recombinação entre elétrons e lacunas, o que acaba por reduzir a eficiência fotocatalítica; daí inúmeros dopantes serem estudados objetivando eliminar ou minimizar esse efeito indesejável de recombinação (FUJISHIMA *et al.*, 2000).

A Figura 2.1 descreve o mecanismo de fotoativação do semicondutor de dióxido de titânio, processo o qual ocorre como descrito a seguir. Quando um fóton de energia ($h\nu$) maior ou igual à diferença de energia existente entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), conhecida como “band gap” incide na superfície do TiO_2 , gera a excitação do elétron situado na banda de condução, o qual é promovido para a banda de valência (transição eletrônica), gerando assim pares elétron-lacuna. Em alguns casos os pares elétrons-lacuna se recombina, desativando sítios antes fotoativos, liberando energia térmica e diminuindo a eficiência fotocatalítica do material (HOFFMANN *et al.*, 1995).

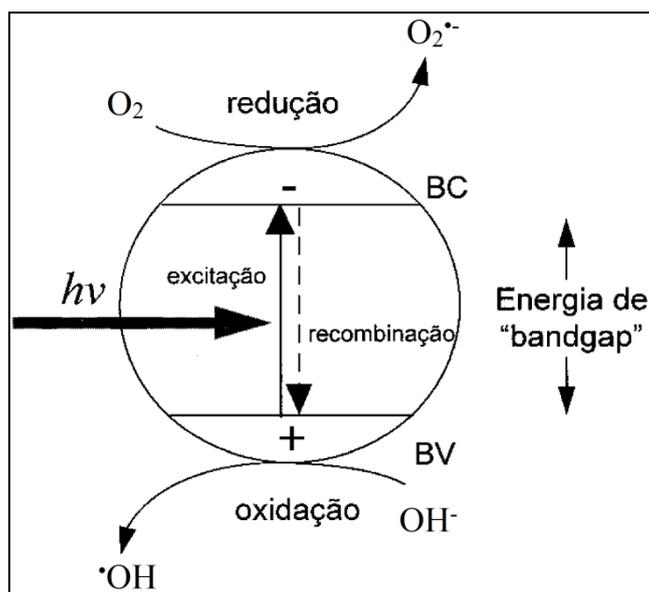


FIGURA 2.1 – Mecanismo de formação foto-induzida dos pares elétron-lacuna em partículas do semicondutor TiO_2 . Adaptado de NOGUEIRA & JARDIM, 1998.

As lacunas formadas geralmente apresentam potenciais bastante positivos, na faixa de 2,0 a 3,5 V frente ao eletrodo de calomelano saturado, potencial o qual é suficientemente positivo para gerar radicais $\cdot\text{OH}$ a partir de moléculas adsorvidas na superfície do semicondutor TiO_2 , levando à oxidação do contaminante orgânico de interesse (NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

2.3. PROCESSOS ELETROQUÍMICOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

Nos últimos anos, processos eletroquímicos de oxidação avançada (EAOPs - Electrochemical Advanced Oxidation Processes) têm sido amplamente e minuciosamente investigados objetivando o tratamento e descontaminação de efluentes contendo contaminantes orgânicos (JÜTTNER *et al.*, 2000; MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS, 2009), empregando as mais variadas técnicas eletroquímicas (IRMAK *et al.*, 2006; FLOX *et al.*, 2007; BRILLAS *et al.*, 2009; GARCIA-SEGURA & BRILLAS, 2011; ZAREI *et al.*, 2010; RUIZ *et al.*, 2011). Esses processos surgem como uma excelente alternativa para o tratamento de poluentes orgânicos persistentes, visto que apresentam inúmeras vantagens quando comparados aos métodos convencionais (GUINEA *et al.*, 2010). Dentre as diversas vantagens apresentadas pelos processos eletroquímicos para o tratamento das mais variadas

PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS

classes de poluentes orgânicos, destacam-se (RAJESHWAR & IBAÑEZ, 1997; MARTÍNEZ-HUITLE & FERRO, 2006):

- Compatibilidade ambiental, uma vez que o principal reagente empregado é o elétron, eliminando desta forma o inconveniente da geração de lodo como poluição secundária;
- Versatilidade, visto que os sistemas empregados podem operar em condições brandas de temperatura e pressão; além disso, é possível utilizar sistemas que permitam o tratamento de volumes de efluentes desde mililitros até milhões de litros;
- Eficiências relativamente altas, pois permitem o controle efetivo da velocidade de transferência de elétrons, proporcionando aceitáveis eficiências de corrente e minimizando perdas devido a distribuições de correntes irregulares e devido a quedas ôhmicas.

A degradação oxidativa de contaminantes orgânicos empregando processos eletroquímicos pode ser conduzida basicamente de duas formas:

- Via *oxidação direta* ou *oxidação anódica* – ocorre diretamente no anodo através da geração de “oxigênio ativo” fisicamente adsorvido ($\cdot\text{OH}$ adsorvidos) ou da geração de “oxigênio ativo” quimicamente adsorvido (na rede do óxido, MO_{x+1}) (MARSELLI *et al.*, 2003);
- Via *oxidação indireta* – esse processo baseia-se na reação homogênea entre o contaminante orgânico e um forte oxidante gerado durante a eletrólise. As duas principais técnicas empregadas baseiam-se no emprego de cloro ativo (MOHAN & BALASUBRAMANIAN, 2006) e de processos eletro-Fenton (GUINEA *et al.*, 2010). A primeira técnica emprega como oxidantes o Cl_2 gerado no anodo e o íon hipoclorito gerado após reação entre o Cl_2 e o hidróxido (gerado no catodo), enquanto que nos processos eletro-Fenton os compostos orgânicos podem ser oxidados pelos radicais $\cdot\text{OH}$ formados via reação de Fenton (MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS, 2009). Em ambos os métodos indiretos, os contaminantes podem ser destruídos competitivamente pela oxidação anódica direta e pelos oxidantes gerados em solução (oxidação indireta).

2.3.1. PROCESSOS DE OXIDAÇÃO DIRETA OU ANÓDICA

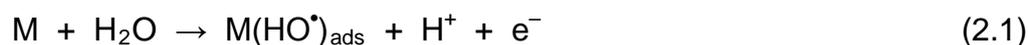
A oxidação direta ou anódica é uma das técnicas eletroquímicas mais amplamente difundidas para o tratamento/oxidação de contaminantes orgânicos de efluentes (RAJESHWAR & IBAÑEZ, 1997). Esta técnica tem sido empregada na oxidação de diversos contaminantes orgânicos, dentre os quais fármacos (BRILLAS *et al.*, 2010), herbicidas (BOYE *et al.*, 2006) e corantes têxteis sintéticos (MIGLIORINI *et al.*, no prelo), e sua eficácia depende grandemente das propriedades dos anodos e das substâncias envolvidas nos processos (MARSELLI *et al.*, 2003). Anodos tradicionalmente empregados, tais como grafite e níquel, não são muito efetivos na oxidação de contaminantes orgânicos (RODGERS *et al.*, 1999). Anodos dimensionalmente estáveis (ADE) também são empregados em oxidação anódica de contaminantes orgânicos e são preparados via deposição de uma fina camada de óxidos metálicos em substratos metálicos, sendo o titânio o substrato mais comumente empregado (CUI *et al.*, 2009). Dentre os diversos óxidos empregados, pode-se citar o dióxido de chumbo (PbO_2) e o dióxido de estanho (SnO_2), os quais podem degradar efetivamente compostos orgânicos (ANDRADE *et al.*, 2009). A pobre estabilidade e curta vida útil de ADE são as suas maiores desvantagens com respeito à sua aplicabilidade (GANDINI *et al.*, 2000).

Neste contexto, eletrodos de diamante dopado com boro (DDB) surgem como alternativa, pois conferem um maior poder de oxidação de compostos orgânicos, alta estabilidade e vida útil (GANDINI *et al.*, 2000), além de alta resistência à corrosão ainda que em meios extremamente ácidos, altos sobrepotenciais para o desprendimento de oxigênio (PANIZZA & CERISOLA, 2005) e aceitável condutividade (MARTÍNEZ-HUITLE & FERRO, 2006). Essas características têm levado a aplicação de eletrodos de DDB na degradação oxidativa de diversas classes de poluentes orgânicos, dentre os quais fármacos (GUINEA *et al.*, 2010), herbicidas (BOYE *et al.*, 2006), corantes têxteis (ANDRADE *et al.*, 2009) e outros compostos (CUI *et al.*, 2009; GARCIA-SEGURA & BRILLAS, 2011). Dentre os diversos eletrodos de DDB existentes, os suportados em matrizes de silício são os mais amplamente aplicados no tratamento de águas contaminadas, embora apresentem dificuldades no que diz respeito a sua aplicação industrial, em função da fragilidade e baixa condutividade apresentada (MARTÍNEZ-HUITLE & FERRO, 2006). Objetivando contornar essas dificuldades, pesquisadores tem testado

PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS

depósitos de filmes de DDB em substratos de nióbio (KRAFT *et al.*, 2003), embora o custo agregado à produção deste material torne inviável sua aplicabilidade em escala industrial (MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS, 2009). Embora eletrodos de platina apresentem menor poder de oxidação de contaminantes orgânicos comparado aos eletrodos de DDB, eles continuam sendo empregados, visto que proporcionam menor custo energético (PANIZZA & CERISOLA, 2009).

Recentemente, baseado em resultados experimentais, o grupo do pesquisador Comninellis explicou o comportamento de eletrodos em oxidação anódica para dois casos limites de eletrodos, os chamados “anodos ativos” e os “anodos não ativos” (MARSELLI *et al.*, 2003). Para ambos os eletrodos, o processo inicia-se com a oxidação da água, formando assim radicais $\cdot\text{OH}$ adsorvidos no anodo, conforme a equação (2.1) (MARTÍNEZ-HUITLE & ANDRADE, 2011):



As atividades eletroquímicas e químicas destes radicais $\cdot\text{OH}$ adsorvidos em anodos específicos são fortemente dependentes da sua interação com a superfície do anodo M (KAPALKA *et al.*, 2008). Em outras palavras, quando a interação entre o radical $\cdot\text{OH}$ e a superfície do anodo é fraca, a atividade eletroquímica, ou seja, a tendência à reação de desprendimento de oxigênio é baixa (altos sobrepotenciais para esta reação, como no caso do eletrodo de DDB) e mais alta é a reatividade química em direção à oxidação de compostos orgânicos (anodos “não ativos”). Ao contrário, quando a interação eletrodo-radical $\cdot\text{OH}$ é forte (anodos “ativos”), a tendência à reação de desprendimento de oxigênio é alta, enquanto que a reatividade para oxidação de compostos orgânicos é baixa e, portanto, baixa é a eficiência de corrente para a oxidação destes compostos (KAPALKA *et al.*, 2008).

Baseado nas informações acima e nos dados apresentados na Tabela 2.1 pode-se concluir que os eletrodos de dióxido de chumbo (PbO_2), dióxidos de estanho e antimônio ($\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$) e diamante dopado com boro (DDB) são considerados “anodos não ativos” e, conseqüentemente, mais adequados para reações de oxidação de contaminantes orgânicos (MARTÍNEZ-HUITLE & ANDRADE, 2011). Isto se deve ao fato de apresentarem altos valores de sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio, favorecendo desta forma a completa oxidação de compostos orgânicos a CO_2 . Por outro lado, anodos

PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS

de platina (Pt), dióxido de chumbo (IrO₂) e grafite apresentam baixos valores de sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio, sendo portanto bons catalisadores para esta reação e pouco eficientes para a mineralização completa de compostos orgânicos (MARSELLI *et al.*, 2003).

TABELA 2.1 – Poder oxidante e valores de sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) de vários eletrodos em pH ácido. E° (RDO) = 1,23 V vs. ENH. Adaptado de PANIZZA & CERISOLA, 2009.

Eletrodo	Potencial de oxidação (V)	Sobrepotencial de RDO (V)	Entalpia de adsorção M-OH	Poder oxidante do anodo
RuO ₂ - TiO ₂ (DSA [®] - Cl ₂)	1,4-1,5	0,18	Quimissorção do radical [•] OH	Baixo
IrO ₂ - Ta ₂ O ₅ (DSA [®] - O ₂)	1,5-1,8	0,25	↑	↑
Ti/Pt	1,7-1,9	0,3		
Ti/PbO ₂	1,8-2,0	0,5	↓	↓
Ti/SnO ₂ - Sb ₂ O ₅	1,9-2,2	0,7		
p-Si/DDB	2,2-2,6	1,3		

Como mencionado anteriormente, no caso de “anodos ativos”, há uma forte interação entre o eletrodo (M) e o radical [•]OH, a qual pode levar à formação de óxidos superiores MO via ligação entre oxigênio proveniente da água e o substrato M, conforme a equação (COMNINELLIS, 1994):

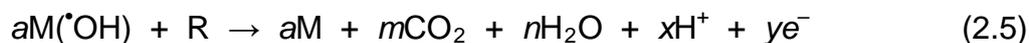


Neste caso, o par redox MO/M atua somente como agente mediador da oxidação dos contaminantes orgânicos, conforme equação (2.3). Ademais, essa reação compete com a reação de desprendimento de oxigênio via decomposição química do óxido MO (descarga anódica), como representado pela equação (2.4) (KAPALKA *et al.*, 2008):

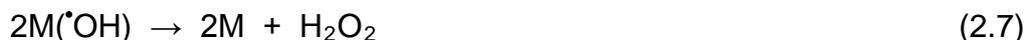


PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS

Ao contrário, a interação existente entre a superfície do eletrodo (M) e o radical $\cdot\text{OH}$ no caso de “anodos não ativos” é muito fraca (MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS, 2009). Isto leva à oxidação dos compostos orgânicos pelos radicais $\cdot\text{OH}$, levando em alguns casos à completa oxidação a CO_2 , conforme a equação (2.5):



onde R representa um composto orgânico qualquer, com m átomos de carbono, sem heteroátomos, o qual requer $a = (2m + n)$ átomos de oxigênio para sua total mineralização à CO_2 (MARTÍNEZ-HUITLE & ANDRADE, 2011). Esta reação também apresenta reações paralelas competitivas com o lado da reação dos radicais $\cdot\text{OH}$, como a oxidação direta à O_2 (equação 2.6) ou o consumo indireto dos radicais $\cdot\text{OH}$ através de sua recombinação a peróxido (equação 2.7) (KAPALKA *et al.*, 2008):



Analisando o exposto acima, com respeito aos “anodos não ativos”, nota-se que estes não participam da reação de oxidação direta de compostos orgânicos e não fornecem qualquer sítio catalítico para adsorção de reagentes e/ou produtos do meio aquoso (MARTÍNEZ-HUITLE & FERRO, 2006). Neste caso, “anodos não ativos” atuam somente como um substrato inerte, consumindo os elétrons envolvidos nos processos oxidativos.

2.3.2. PROCESSOS ELETRO-FENTON (EF)

Como mencionado anteriormente, processos EF são métodos de oxidação indiretos, os quais envolvem a reação homogênea de contaminantes orgânicos com o forte oxidante $\cdot\text{OH}$ gerado durante a eletrólise. Esses processos eletroquímicos indiretos têm se destacado, visto que têm demonstrado alta eficiência na degradação de compostos orgânicos de efluentes industriais (VENTURA *et al.*, 2002). Essa elevada eficiência apresentada pelos processos EF se deve a produção em solução do radical $\cdot\text{OH}$, o qual é o segundo oxidante mais forte conhecido, após o flúor, apresentando um alto potencial padrão ($E^{\circ} = 2,80 \text{ V vs. ENH}$) e conseqüentemente, conferindo um alto poder de oxidação até a completa mineralização de orgânicos à CO_2 , água e íons inorgânicos (ALMEIDA *et al.*, 2011).

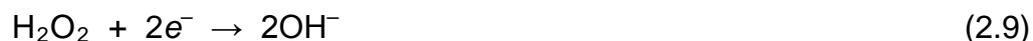
No tratamento de efluentes contendo resíduos orgânicos, os processos podem ser conduzidos de forma direta ou indireta, sendo que ambos podem levar a mineralização de poluentes orgânicos tóxicos e/ou biorefratários à CO_2 , água e íons inorgânicos (ALMEIDA *et al.*, 2011). O processo eletro-Fenton (EF) está sendo exaustivamente investigado nos últimos anos (BRILLAS *et al.*, 2009) e consiste no fornecimento contínuo de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) eletrogerado em solução ácida através da reação de redução de oxigênio gasoso no catodo (equação 2.8), que por sua vez é produzido continuamente e eficientemente em catodos carbonáceos, tais como feltro de carbono (BRILLAS *et al.*, 2007; SIRÉS *et al.*, 2007, HAMMAMI *et al.*, 2007), fibra de carbono ativado (WANG *et al.*, 2008), nanotubo de carbono-PTFE (politetrafluoretileno) (ZAREI *et al.*, 2010; FORTI *et al.*, 2007), carbono vítreo reticulado (RAGNINI *et al.*, 2001; BADELLINO *et al.*, 2007) e DDB - diamante dopado com boro (CRUZ-GONZALEZ *et al.*, 2010):



Entretanto, a produção de peróxido de hidrogênio e sua estabilidade dependem de diversos fatores, dentre os quais configuração da célula eletroquímica, catodo empregado e condições operacionais (MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS, 2009). A reação de redução do H_2O_2 no catodo (equação 2.9) e o seu desproporcionamento na solução (equação 2.10) são reações parasitas que podem

PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS

levar a diminuição da disponibilidade de H_2O_2 e da eficiência do processo (BRILLAS *et al.*, 2009):

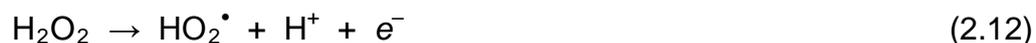


Adicionalmente, como peróxido de hidrogênio é um fraco oxidante de compostos orgânicos, é comum a adição de pequenas quantidades de íons Fe^{2+} para atuar como catalisador, o qual reage então com o H_2O_2 eletrogerado em meio ácido para a formação do forte e não seletivo oxidante $\cdot\text{OH}$ através da bem conhecida reação de Fenton em solução (SUN & PIGNATELLO, 1993):



Esta reação de Fenton é então propagada através da regeneração de íons Fe^{2+} , principalmente através da redução de íons Fe^{3+} no catodo (IRMAK *et al.*, 2006; SIRÉS *et al.*, 2007), permitindo a desidrogenação e hidroxilação de compostos orgânicos pelo ataque não seletivo do radical $\cdot\text{OH}$ (FLOX *et al.*, 2007). Quando empregadas células eletroquímicas de um único compartimento, pode-se também degradar os poluentes orgânicos pelos radicais $\cdot\text{OH}$ adsorvidos no anodo e formados como intermediários da reação de oxidação da água a O_2 na superfície de anodos com altos valores de sobrepotencial, conforme a equação (2.1) mostrada anteriormente (MARTÍNEZ-HUITLE & FERRO, 2006). Desta forma, compostos orgânicos podem ser simultaneamente degradados durante a eletrólise pelos radicais $\cdot\text{OH}$ formados na solução via reação de Fenton (oxidação indireta) (equação 2.11) e pelos radicais $\cdot\text{OH}$ gerados na superfície do anodo (oxidação direta), conforme a equação (2.1) (BRILLAS *et al.*, 2004). Entretanto, o emprego de células constituídas por um único compartimento pode levar a diminuição da velocidade da reação de Fenton, ainda que em pequenas proporções, devido à:

- Oxidação do peróxido de hidrogênio à O_2 , tendo como intermediário o radical $\text{HO}_2\cdot$, conforme equações (2.12) e (2.13):



PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS



- Oxidação dos íons Fe^{2+} a íons Fe^{3+} no seio da solução e no anodo, conforme equações (2.14) e (2.15), respectivamente:



Apesar do problema apresentado por células constituídas por um único compartimento, os processos eletro-Fenton (EF) apresentam as seguintes vantagens quando comparado aos outros processos conhecidos (MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS, 2009; BADELLINO *et al.*, 2006; BADELLINO *et al.*, 2007):

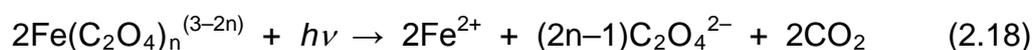
- Produção “in situ” de H_2O_2 , descartando a necessidade de transporte e estocagem do mesmo e;
- Maior velocidade de degradação de poluentes orgânicos quando comparado ao processo Fenton convencional, visto que propiciam a contínua regeneração de íons Fe^{2+} no catodo.

2.3.3. PROCESSOS FOTOELETRO-FENTON (FEF)

Soluções eletrolisadas sob as condições dos processos eletro-Fenton (EF) podem ainda ser simultaneamente expostas a fontes de radiação UV artificial ou solar, originando os chamados processos fotoeletro-Fenton (FEF), os quais aceleram a capacidade de oxidação quando comparados aos processos EF, como resultado da complementaridade apresentada pelo emprego em conjunto da oxidação anódica direta, indireta e da foto-oxidação (BRILLAS *et al.*, 2009). O efeito fotocatalítico proporcionado pela radiação UV é atribuído a: (i) capacidade de geração de radicais $\cdot\text{OH}$ e regeneração simultânea de íons Fe^{2+} pela reação foto-Fenton (equação 2.16) e (ii) fotólise do peróxido de hidrogênio (equação 2.17), visto que contribui para a formação adicional de radicais $\cdot\text{OH}$ (BRILLAS *et al.*, 2007; KHATAEE *et al.*, 2010; ZAREI *et al.*, 2010; GUINEA *et al.*, 2009; MAEZONO *et al.*, 2011):



Adicionalmente, a exposição da solução contaminada à radiação UV promove rápida fotod Descarboxilação de complexos Fe^{3+} -carboxilatos gerados e a regeneração de íons Fe^{2+} , como representado para a equação global (2.18), a qual exemplifica a fotólise de complexos Fe^{3+} -oxalatos $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+]$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-]$ e $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}]$ (ZUO & HOIGNÉ, 1992):



Além disso, quando a solução é exposta a fontes de irradiação mais energéticas, pode ocorrer a degradação fotoquímica direta de contaminantes orgânicos, visto que acelera a fotólise do peróxido de hidrogênio para a formação de radicais $\cdot\text{OH}$ adicionais, conforme equação (2.17) (BRILLAS *et al.*, 2003). Entretanto, os processos FEF apresentam a desvantagem do alto custo energético proporcionado ao empregar fontes de radiação UV artificiais. Este problema pode ser contornado empregando como fonte de radiação a luz solar, ou seja, os

chamados processos fotoeletro-Fenton solar (FEFS). Esta técnica tem se mostrado eficiente para a mineralização de diversos poluentes orgânicos, dentre os quais fármacos (ALMEIDA *et al.*, 2011) e corantes têxteis (RUIZ *et al.*, 2011).

No que diz respeito ao cumprimento da legislação ambiental vigente (CONAMA, 2011), as concentrações do catalisador Fe^{2+} empregadas nos processos eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton estão abaixo de limite máximo permitido para águas doces de classe 3 (destinadas ao abastecimento urbano, após tratamento convencional) e para águas provenientes de lançamentos de efluentes, as quais apresentam máximos permitidos iguais a 5,0 e 15,0 mg L^{-1} , respectivamente. Ademais, o peróxido de hidrogênio eletrogerado se decompõe rapidamente a temperatura ambiente, eliminando qualquer risco ambiental (MATTOS *et al.*, 2003).

2.4. CINÉTICA DOS PROCESSOS ELETRO-FENTON – MODELO MATEMÁTICO

A cinética dos processos eletro-Fenton é muito complicada devido ao grande número de reações envolvidas. Entretanto, SUN & PIGNATELLO propuseram em 1993 um mecanismo cinético, relativamente simples, o qual é descrito rapidamente nesta seção. Para isso, partiram da suposição de que a concentração do composto orgânico RH diminui em função do tempo de acordo com seguinte equação diferencial:

$$-d[\text{RH}]/dt = k_{\text{OH}} [\text{RH}] [\cdot\text{OH}] + \sum k_{\text{Oxi}} [\cdot\text{Oxi}] [\text{RH}] \quad (2.19)$$

onde $[\cdot\text{Oxi}]$ representa a concentração de oxidantes que se encontram na solução, não incluindo os radicais $\cdot\text{OH}$. Supondo que as reações de fotólise e de outros radicais presentes ($\text{R}\cdot$, $\text{RO}\cdot$ e $\text{ROO}\cdot$) são pouco prováveis para a oxidação do composto orgânico RH, a equação anterior pode ser simplificada, desprezando-se o segundo termo correspondente ao somatório, se resumindo a:

$$-d[\text{RH}]/dt = k_{\text{OH}} [\cdot\text{OH}] [\text{RH}] \quad (2.20)$$

PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS

Ademais, considerando que a concentração de $\cdot\text{OH}$ alcança rapidamente o estado estacionário, pode-se supor um valor constante para a concentração de $\cdot\text{OH}$ e introduzir o termo $[\cdot\text{OH}]$ na constante de velocidade de segunda ordem k_{OH} . Desta forma, se obtém uma equação de velocidade de pseudo-primeira ordem para a oxidação do composto orgânico RH:

$$-d[\text{RH}]/dt = k_1[\text{RH}] \quad (2.21)$$

que em sua forma integrada resulta na equação:

$$\ln [\text{RH}]/dt = \ln [\text{RH}]_0 - k_1 t \quad (2.22)$$

onde k_1 representa a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

2.5. BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DOS PROCESSOS ELETRO-FENTON E FOTOELETRO-FENTON

Os processos EF e FEF estão sendo amplamente investigados nos últimos anos, objetivando alcançar sistemas mais eficientes como resultado da possível soma das contribuições (BRILLAS *et al.*, 2009) entre as técnicas utilizadas simultaneamente, empregando-se reatores eletroquímicos de fluxo (BADELLINO *et al.*, 2006; BADELLINO *et al.*, 2007; KURBUS *et al.*, 2002). Isso se deve, como anteriormente mencionado, à compatibilidade ambiental, versatilidade e elevada eficiência apresentada por esses processos eletroquímicos de oxidação avançada (MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS, 2009).

Em 1998, BRILLAS *et al.* reportaram a degradação de 100 mL de soluções de anilina em meio ácido (pH=3) sob condições fotocatalítica e eletroquímica, empregando um catodo de difusão de O_2 (3,1 cm² de área e fluxo de oxigênio de 20 mL min⁻¹) e um anodo de platina (10 cm² de área), em Na_2SO_4 0,05 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. A eficiência de mineralização da anilina foi analisada, comparativamente, em função da remoção do carbono orgânico total nas soluções contendo anilina para três processos oxidativos avançados (POAs): fotocatalise com TiO_2 , EF e FEF. Para os experimentos FEF, foi empregada uma lâmpada

PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS

fluorescente de luz negra de 6 W de potência, a qual emitia radiação com comprimento de onda na faixa de 300-400 nm, com máximo de emissão em 360 nm. Já para os experimentos fotocatalíticos, foi empregada uma lâmpada de mercúrio de 125 W, posicionada diretamente à solução contendo 100 ppm de anilina e o TiO_2 em suspensão. Neste trabalho, foi dada particular ênfase nas concentrações de íons Fe^{2+} e H_2O_2 em solução. A oxidação do substrato na presença do H_2O_2 eletrogerado também foi considerada. A eficiência de mineralização deste método foi muito baixa, mas foi extremamente melhorada após a adição de íons Fe^{2+} em solução (processo EF) e irradiação de luz UV (processo FEF). Já a degradação por fotocatalise foi menor do que a obtida nos processos EF e FEF.

Em trabalho realizado por BRILLAS *et al.* (2004), foi relatada a habilidade dos processos FEF na degradação completa de complexos Fe^{3+} -oxalatos, os quais permaneciam como produto final no processo EF, ou seja, sem a utilização de radiação UV. Neste trabalho, foi empregada uma célula eletrolítica termostatizada de 100 mL de capacidade. Além disso, foi empregado um anodo de DDB em conjunto com um catodo de difusão de oxigênio, sendo esses os mesmos empregados no trabalho citado anteriormente. Outros trabalhos (SUN & PIGNATELLO, 1993; GUINEA *et al.*, 2009) também relataram que a aplicação de processos FEF é mais vantajosa que os processos EF, em virtude da sua capacidade de fotodescarboxilação de complexos formados entre ácidos carboxílicos e os íons Fe^{3+} presentes em solução, os quais são dificilmente mineralizados pela ação dos radicais $\cdot\text{OH}$. Nestes trabalhos, também foram investigados a formação de intermediários com o tempo de experimento.

Visto que a concentração do catalisador Fe^{2+} em solução pode influenciar diretamente a eficiência de processos EF e FEF, uma vez que está diretamente relacionada à produção do radical $\cdot\text{OH}$, a influência deste parâmetro vem sendo muito estudada (BRILLAS *et al.*, 2003; 2004; 2007 e 2009). Como exemplo, tem-se o trabalho realizado também por BRILLAS *et al.* (2004), no qual os autores estudaram a atividade catalítica do sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ comparado ao sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ na presença de luz UV como catalisador. Para isso, foi empregada uma célula de um único compartimento contendo um anodo de Pt e um catodo de difusão de O_2 capaz de eletrogerar H_2O_2 para a degradação de nitrobenzeno. Uma lenta degradação do nitrobenzeno foi encontrada para a solução contendo 1mM de íons Cu^{2+} devido à lenta produção do radical $\cdot\text{OH}$ pela oxidação da água e pela ação do

PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS

sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Já o tratamento EF, utilizando 1mM de íons Fe^{2+} levou a uma concentração maior de $\cdot\text{OH}$, porém menos de 70% do nitrobenzeno foi mineralizado em função da formação de complexos estáveis de Fe^{3+} com os produtos finais formados na eletrólise. Entretanto, estes complexos foram rapidamente fotodecompostos no tratamento FEF sob incidência da radiação UV, levando à total degradação em baixos valores de corrente elétrica. Neste estudo, também relataram um efeito sinérgico positivo no processo de degradação do nitrobenzeno, empregando simultaneamente os dois catalisadores.

A viabilidade de processos FEF também foi estudada por CASADO *et al.* (2006) para a degradação de 10 litros de solução contendo ácidos orgânicos (benzóico, 2,4-diclorofexiacético e oxálico), usando um reator de fluxo formado de um anodo de titânio platinizado (Ti/Pt) e um catodo de difusão de O_2 ambos de 100 cm^2 de área. Ademais, a planta piloto de fluxo operou a uma vazão constante de 900 L h^{-1} , em modo de recirculação em batelada. Segundo os autores, os dois primeiros ácidos foram oxidados preferencialmente pelos radicais $\cdot\text{OH}$ formados em solução por meio da reação de Fenton. Entretanto, nenhuma mineralização eletroquímica foi observada para o ácido oxálico, justificando dessa forma o estudo sistemático da degradação deste ácido. Após a eletrólise, as amostras foram então expostas à luz solar (processo helieleto Fenton), obtendo-se quase total mineralização após 30-50 minutos de exposição, sem custo adicional.

Em trabalho realizado por SIRÉS *et al.* (2007) também foi estudado o comportamento catalítico do sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ na degradação de clorofeno, utilizando quatro diferentes configurações para a célula eletroquímica, a qual era termostaticada e com capacidade igual a 250 mL. Um anodo de platina ou DDB combinado com um catodo de feltro de carbono ou de difusão de O_2 (cada um com 3 cm^2 de área superficial) foram empregados em meio ácido e em modo galvanostático. Durante os experimentos, o catodo de difusão de oxigênio era mantido sob um fluxo constante de 20 mL min^{-1} , para gerar continuamente peróxido de hidrogênio em solução. O comportamento catalítico do sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ na degradação eletro-Fenton foi dependente principalmente do catodo empregado. Em ambas as células empregando catodo de difusão de O_2 houve um grande acúmulo de H_2O_2 eletrogerado, enquanto que a quantidade de íons Fe^{3+} permaneceu praticamente inalterada. Nestas condições, a taxa de decaimento de clorofeno foi melhorada com o aumento da concentração inicial de íons Fe^{3+} , em função da maior

PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS

quantidade de íons Fe^{2+} regenerada no catodo e, conseqüentemente, da maior produção de $\cdot\text{OH}$ através da reação de Fenton. Por outro lado, quando empregado feltro de carbono como catodo, pequena quantidade de H_2O_2 foi eletrogerada, simultaneamente a um grande acúmulo de íons Fe^{2+} em função da regeneração destes íons no catodo ser muito mais rápida do que sua oxidação a íons Fe^{3+} no anodo. Comparando as quatro configurações empregadas, o maior poder oxidante foi alcançado pela célula DDB/feltro de carbono devido à degradação simultânea dos ácidos oxálicos, os quais eram os últimos produtos gerados antes da oxidação completa na superfície do DDB e em solução.

Também em 2007, FLOX *et al.* utilizaram um reator eletrolítico tipo filtro prensa com um anodo de DDB e um catodo de difusão de O_2 com membrana de carbono-PTFE (ambos com áreas geométricas iguais a 20 cm^2) acoplado a um fotoreator solar para a degradação de 2,5 L de soluções contendo *o*-cresol, *p*-cresol e *m*-cresol em soluções ácidas. No catodo empregado, oxigênio era continuamente injetado a uma pressão de 1,5 bar, para a geração de H_2O_2 . Este sistema operava em modo de recirculação em batelada e a fluxo constante de 180 L h^{-1} , mantido por uma bomba peristáltica e monitorado por um medido de vazão. Além disso, o fotoreator solar possuía um volume irradiado igual a 600 mL, e era mantido em uma inclinação de 30° para melhor captar os raios solares. Neste trabalho, os autores constataram que os cresóis foram oxidados principalmente pelos radicais $\cdot\text{OH}$ formados na superfície do anodo por meio da oxidação da água e pelos radicais $\cdot\text{OH}$ formados em solução por meio da reação de Fenton. Ainda, segundo os autores, os produtos finais desta oxidação (complexos de Fe^{3+} com ácidos carboxílicos) foram em seguida totalmente fotodescarboxilados pela ação da luz UV fornecida pelo sol.

Em 2010, OTURAN *et al.* relatam estudo da degradação dos herbicidas diuron, monuron e fenuron via processo EF. Para isso, empregaram uma célula termostatizada de único compartimento e com 150 mL de capacidade, a qual era formada por um catodo de feltro de carbono de 15 cm^2 e por um anodo de Pt de 2 cm^2 . Ademais, os experimentos foram realizados a temperatura ambiente e em modo galvanostático. Segundo os autores, a reatividade desses herbicidas frente aos radicais $\cdot\text{OH}$ foi dependente do número de cloros substituintes presentes nesses compostos, os quais apresentaram um aumento na constante de velocidade de reação seguindo a ordem: diuron (2Cl) < monuron (1Cl) < fenuron (sem Cl). Também investigaram a mineralização de soluções aquosas desses herbicidas em termos do

PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS

abatimento da demanda química de oxigênio (DQO), obtendo-se eficiências da ordem de 90% para 3 h de tratamento. Finalmente, identificaram diversos subprodutos gerados no processo, dentre os quais compostos aromáticos, ácidos carboxílicos e íons inorgânicos.

Recentemente em trabalho realizado por OTURAN *et al.* (2011), foi investigada a degradação de 250 mL de soluções contendo o herbicida diuron 0,17 mmol L⁻¹ e em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, empregando processos oxidativos avançados, baseados na reação de Fenton. Para isso, foram investigados os seguintes processos para a geração catalítica do radical [•]OH: processo eletro-Fenton (assistido por radiação UV) e processo foto-Fenton. Todos os experimentos fotoquímicos foram realizados em temperatura ambiente, em foto-reator de escala laboratorial e empregando uma lâmpada UV de 12 W de potência nominal. Ademais, os experimentos eletroquímicos (conduzidos galvanostaticamente), foram realizados em uma célula de vidro cilíndrica e com capacidade de 400 mL, formada de um catodo de feltro de carbono de 40 cm² e um anodo de cilíndrico de feltro de carbono (4,5 cm de altura e 3,1 cm de diâmetro). A análise cinética realizada para ambos os processos demonstrou que a degradação do herbicida diuron seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem. Ademais, foram obtidas eficiências de remoção da carga orgânica próximas a 100% com a identificação, através das técnicas de CLAE – cromatografia de alta eficiência e CL-EM – cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa, de diversos subprodutos resultantes da oxidação do herbicida inicial, dentre os quais diversos intermediários aromáticos e ácidos carboxílicos. Estes últimos são conhecidos da literatura como uns dos principais produtos finais da degradação. Por fim, com os dados obtidos propuseram uma rota oxidativa do herbicida diuron até sua conversão a CO₂ e íons inorgânicos.

Também em 2011, RUIZ *et al.* estudaram o processo de oxidação do corante têxtil vermelho ácido 36, via processos eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton solar (FEFS), empregando uma planta de fluxo com capacidade igual a 2,5 L e constituída de um catodo de difusão de oxigênio (carbono-PTFE) e um anodo de diamante dopado com boro (ambos com áreas geométricas iguais a 20 cm²). O catodo foi alimentado por ar atmosférico a uma pressão constante de 9 kPa, para continua produção de H₂O₂ em solução. Para o processo FEFS, a solução contendo o corante também era forçada a circular por um fotoreator exposto a radiação solar. Já o volume exposto do foto-reator (o qual era mantido com inclinação de 30°) a

PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS

radiação solar era de 600 mL, com uma radiação média durante os experimentos igual a 19 W m^{-2} . A partir dos resultados obtidos, constataram que o processo FEFS foi muito mais eficiente, visto que o corante foi quase que completamente mineralizado. Por outro lado, pouca diminuição da carga orgânica foi obtida para o processo EF. A cor da solução foi rapidamente removida no processo FEFS, enquanto que no processo EF a descoloração foi lenta. Por fim, foram identificados, através de técnicas cromatográficas, diversos ácidos carboxílicos, os quais foram rapidamente fotolisados pela ação da radiação solar.

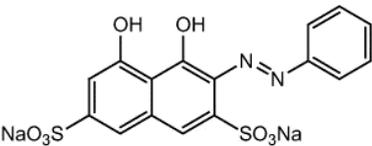
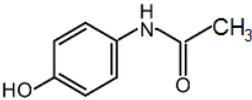
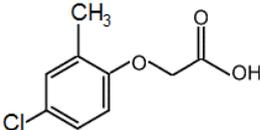
Dado que os processos EF, FEF e FEFS podem ser influenciados por diferentes variáveis tais como corrente elétrica aplicada (para processos operando em modo galvanostático), temperatura, concentração inicial do catalisador (íons Fe^{2+}), concentração inicial do composto orgânico e pH, torna-se interessante a aplicação de métodos estatísticos multivariados (planejamentos fatoriais e metodologia de superfície de resposta) para a otimização desses processos. Neste contexto, vários trabalhos já são encontrados na literatura, empregando estes métodos em processos Fenton (PHAM *et al.*, 2010), foto-Fenton (GERNJAK *et al.*, 2006), foto-Fenton solar (MONTEAGUDO *et al.*, 2008) e eletro-Fenton (HAMMAMI *et al.*, 2007) para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. REAGENTES UTILIZADOS

No presente trabalho, os seguintes compostos orgânicos foram submetidos aos processos eletroquímicos oxidativos avançados (EAOPs): um corante sintético têxtil AR 29 – vermelho ácido 29; o fármaco paracetamol e o herbicida MCPA – ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético. Algumas informações sobre estes compostos estão apresentadas na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 – Algumas informações sobre os compostos orgânicos estudados.

Composto	Estrutura	Origem	Pureza
Vermelho ácido 29		Green Scientific	98%
Paracetamol		Panreac	> 97%
ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético		Sigma-Aldrich	> 95%

Para identificação dos intermediários aromáticos gerados durante a realização dos processos EAOPs, foram utilizados os seguintes compostos de grau analítico da Merck ou Sigma-Aldrich: hidroquinona, *p*-benzoquinona, 2,5-dihidroxi-*p*-benzoquinona, tetrahidroxi-*p*-benzoquinona, 4-cloro-2-metilfenol, 2-metil-*p*-difenol, 2-metil-*p*-benzoquinona e 1,2,4-trihidroxibenzeno. Os ácidos maleico, fumárico, succínico, láctico, oxâmico, oxálico, fórmico, tartárico, tartrônico, malônico e oxalacético, também identificados como produtos de degradação, foram fornecidos pela Avocado. Sulfatos de sódio anidro (empregado como eletrólito suporte) e de ferro heptahidratado (usado como catalisador) eram da Fluka. As soluções dos

MATERIAIS E MÉTODOS

compostos orgânicos estudados foram preparadas com água desionizada (sistema Milli-Q da Millipore; resistividade $>18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) e o pH ajustado com ácido sulfúrico de grau analítico da Merck. Os solventes orgânicos e outros reagentes empregados também eram de grau analítico e fornecidos pela Merck, Fluka ou Sigma-Aldrich. As soluções utilizadas nas análises cromatográficas também foram preparadas com água desionizada no mesmo sistema citado acima.

3.2. EQUIPAMENTOS E SISTEMAS ELETROQUÍMICOS UTILIZADOS

Os experimentos de degradação das soluções contendo cada um dos compostos orgânicos da Tabela 1 foram todos realizados no LEMA - Laboratori d'Eletroquímica dels Materials i Del Medi Ambient, da Faculdade de Química da Universidade de Barcelona, Barcelona, Espanha. Para isso, foi empregada uma célula eletroquímica com capacidade de 100 mL e uma planta piloto de fluxo com capacidade de 10 L. O pH das soluções foi medido e monitorado com auxílio de um medidor de pH Crison, modelo 2000. A temperatura dessas mesmas soluções foi mantida constante com auxílio de um banho termostático Haake, modelo DC1 e monitorada por um meio de um termômetro digital CheckTemp.

Durante a realização EAOPs e em tempos pré-determinados, alíquotas (1 mL para a célula eletroquímica de 100 mL e 7 mL para a planta piloto de fluxo) eram retiradas da solução em tratamento com um auxílio de uma seringa. Estas alíquotas eram, então, neutralizadas para cessar a reação de Fenton, adicionando-se algumas gotas de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, permitindo-se análises do COT remanescente, mesmo após alguns dias, desde que adequadamente armazenadas sob refrigeração. Isto foi confirmado após alguns testes realizados previamente com amostras submetidas a análises durante alguns dias consecutivos, onde se observou quase nenhuma mudança no COT final na amostra, de um dia para outro. É importante ressaltar que não foi observada qualquer formação de precipitados de Ferro em solução nas amostras neutralizadas. Antes de cada análise cromatográfica, as amostras eram filtradas com filtros de PTFE de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ da marca Tecknokroma.

3.2.1. CÉLULA ELETROQUÍMICA EMPREGADA

Os estudos da degradação da solução do corante AR 29 foram conduzidos, via EAOPs, numa célula eletroquímica termostaticada com capacidade de 100 mL (Figura 3.1), a qual era formada por um catodo e um anodo. Os experimentos foram realizados em modo galvanostático, com auxílio de um potenciostato/galvanostato Amel, modelo 2049. O potencial de célula foi medido por meio de um multímetro digital Demestres 605 DM.



FIGURA 3.1 – Célula eletroquímica empregada nos estudos da degradação da solução do corante AR 29.

No caso do processo FEF, a solução do corante AR 29 foi submetida à radiação UV emitida por uma lâmpada fluorescente de luz negra Philips de 6 W de potência (espectro luminoso na faixa de 300-420 nm e comprimento de onda máximo de 360 nm), posicionada a uma distância de cerca 7 cm da superfície da solução. Todos os experimentos foram conduzidos por 6 h, mantendo-se a solução sob agitação magnética vigorosa (700 rpm) e à temperatura constante (35 °C). A temperatura de 35 °C foi mantida para todos os experimentos, tanto em escala laboratorial quanto piloto, em função de a temperatura mínima controlável para os experimentos solares.

A degradação da solução do corante AR 29 via processo FEFS, não foi realizada na planta piloto, uma vez que foi realizada entre o outono e o inverno europeu, que são estações de pouca incidência solar.

3.2.2. ELETRODOS EMPREGADOS

Para os experimentos realizados na célula eletrolítica de 100 mL, foi utilizado um anodo de filme de Si/DDB - diamante dopado com boro fornecido pela Adamant Technologies da Suíça. Para o processo de oxidação anódica foi empregado o anodo de DDB em conjunto com um catodo de aço inoxidável (AISI 304), ambos com áreas ativas de 3 cm². Já para os processos EF e FEF foram utilizados um anodo de DDB em conjunto com um catodo de difusão de gás, ambos com áreas ativas de 3 cm². Em todos os experimentos os eletrodos foram mantidos separados por uma distância constante de 1 cm, objetivando maior reprodutibilidade e menor queda ôhmica. A Figura 3.2 ilustra os eletrodos utilizados nos experimentos de degradação do corante AR 29 e a Figura 3.3 a configuração da célula eletroquímica de 100 mL empregada nos processos EF e FEF com um anodo de DDB e um catodo de difusão de ar. No caso do processo FEF, uma lâmpada de UV era posicionada de maneira a irradiar diretamente na superfície da solução, como mencionado anteriormente.



FIGURA 3.2 – Eletrodos empregados. Da esquerda para direita: aço inoxidável AISI 304, difusão de gás e DDB.

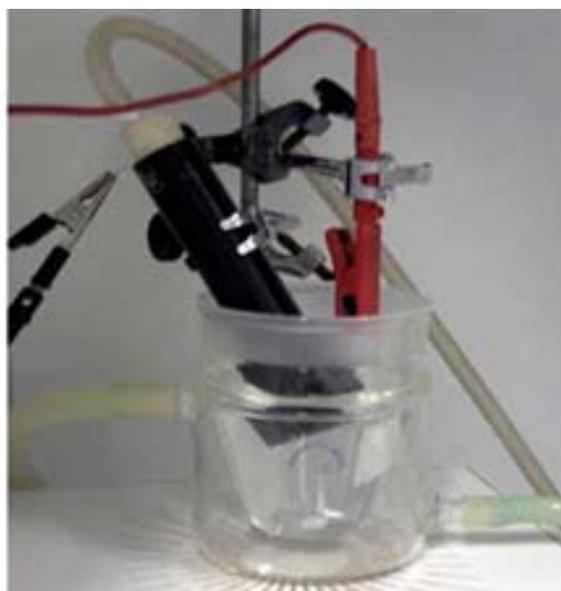


FIGURA 3.3 – Configuração da célula eletroquímica de 100 mL empregada nos processos EF e FEF. Anodo de DDB e catodo de difusão de gás.

MATERIAIS E MÉTODOS

A Tabela 3.2 apresenta os pré-tratamentos empregados nos eletrodos, a fim de obter condições e resultados reprodutíveis.

TABELA 3.2 – Pré-tratamentos empregados para limpeza e acondicionamento dos eletrodos.

<i>Eletrodo</i>	<i>Tratamento</i>
<i>Aço inoxidável AISI 304</i>	Lavagem com água Milli-Q e polimento quando constatada a presença de depósitos na superfície.
<i>Catodo de difusão de gás</i>	Quando utilizado pela primeira vez, lavagem com água Milli-Q, seguido de polarização anódica (33 mA cm^{-2}) em solução de Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (eletrólito suporte) por 4 h para ativar a membrana. No caso da ocorrência de depósitos de ferro na tela de carbono-PTFE, o eletrodo era imerso por 30 min em solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ mantida sob agitação magnética; em seguida, era lavado com água Milli-Q e secado sob fluxo de ar quente.
<i>Platina*</i>	Lavagem com água Milli-Q e exposto à chama oxidante em bico de Bunsen; em seguida era lavado com água Milli-Q.
<i>Si/DDB</i>	Lavagem com água Milli-Q ou propanol seguido de polarização anódica (33 mA cm^{-2}) em solução de Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (eletrólito suporte) durante 30 min.

*o eletrodo de platina foi empregado somente na planta piloto de fluxo para os estudos da degradação do fármaco paracetamol e do herbicida MCPA.

A Figura 3.4 apresenta um esquema do catodo de difusão de gás (ar) empregado nos experimentos de degradação do corante AR 29 via processos EF e FEF. Este catodo é constituído de uma tela de 3 cm^2 de carbono-PTFE (politetrafluoretileno) comercial fornecida pela E-TEK colocada em contato com uma malha de níquel, que por sua vez está conectada a um fio de metálico de níquel-

MATERIAIS E MÉTODOS

cromo ligado diretamente a fonte de tensão/corrente. O eletrodo possui uma estrutura cilíndrica de polipropileno com dois orifícios na parte superior. Em um deles, há um capilar de vidro para a entrada de ar a uma vazão constante de $0,3 \text{ L min}^{-1}$ mantida com o auxílio de uma bomba de ar comprimido. O segundo orifício serve apenas para a saída de ar e o controle da pressão interna, uma vez que a pressão deve ser mantida constante para evitar a inundação do catodo pela solução eletrolítica. Na parede externa da parte inferior do eletrodo há uma rosca, na qual uma tampa é colocada a fim de fixar por pressão um O-ring[®] (para evitar infiltrações) a tela de carbono-PTFE e a malha de níquel-cromo.

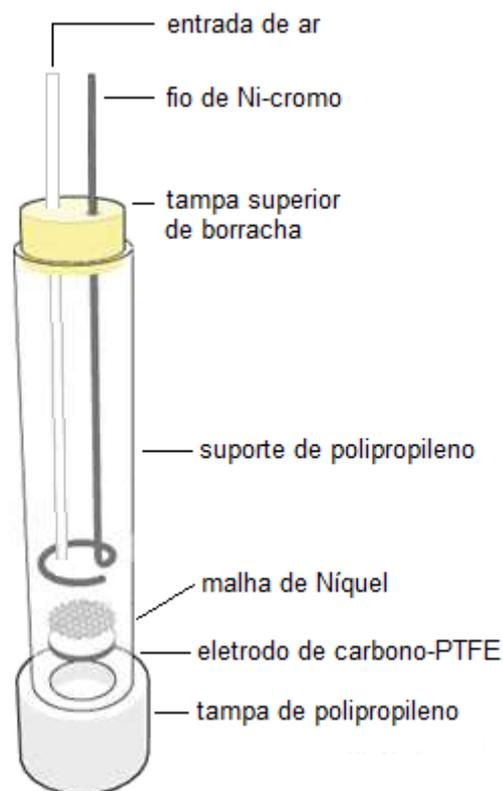


FIGURA 3.4 – Esquema do catodo de difusão de gás empregado nos experimentos de degradação do corante AR 29 via processos EF e FEF.

3.2.3. PLANTA PILOTO DE FLUXO

As Figuras 3.5 (a) e (b) mostram, respectivamente, o esquema e a foto da planta piloto de fluxo empregada na degradação, via processo FEFS, de um volume de 10 L das soluções do fármaco paracetamol e do herbicida MCPA. As concentrações iniciais de paracetamol e MCPA foram iguais a 157 e 187 mg L⁻¹, respectivamente, as quais equivalem a 100 mg L⁻¹ em carbono orgânico total (COT). Além disso, as soluções continham Na₂SO₄ (eletrólito suporte) na concentração de 0,05 mol L⁻¹. O sistema operou em modo galvanostático, alimentado por uma fonte de tensão/corrente Grelco modelo GDL3020. Uma bomba magnética foi utilizada para manter a solução eletrolítica em modo de recirculação por batelada a uma vazão constante e igual a 180 L h⁻¹, medida por um rotâmetro. A temperatura da solução eletrolítica foi mantida a 35 °C por dois trocadores de calor. O potencial de célula foi monitorado por um multímetro.

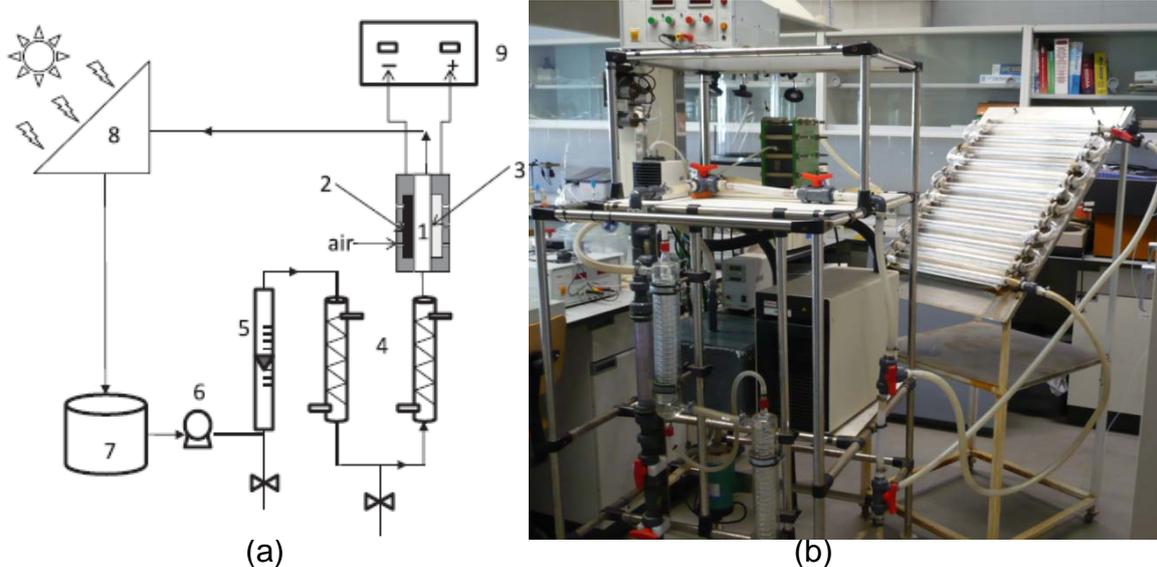


FIGURA 3.5 – Esquema (a) e foto (b) da planta piloto de fluxo utilizada e constituída por: 1 - célula eletroquímica tipo filtro-prensa com eletrodos (anodo e catodo) de áreas iguais a 90,2 cm²; 2 - bomba magnética e catodo de difusão de gás (ar); 3 - anodo de platina; 4 - trocadores de calor; 5 – rotâmetro; 6 - bomba magnética de recirculação; 7 - reservatório com capacidade de 10 L; 8 – fotorreator solar e; 9 - fonte de tensão/corrente.

3.2.3.1. CÉLULA ELETROQUÍMICA TIPO FILTRO-PRENSA

As Figuras 3.6 (a) e (b) ilustram, respectivamente, o esquema e a foto da célula eletroquímica tipo filtro-prensa empregada na degradação, via processo FEFS, das soluções do fármaco paracetamol e do herbicida MCPA. Esta célula é formada por 5 placas de 12 cm x 18 cm de dimensão, separadas por juntas de borracha para evitar vazamentos. Uma folha de platina de pureza de 99,99%, fornecida pela SEMPISA, foi utilizada como anodo. Como catodo, foi empregado o mesmo eletrodo de difusão de gás (ar) descrito acima. Nos experimentos de degradação de paracetamol e MCPA, o fornecimento de ar ao catodo foi mantido a vazão constante de 4,5 L min⁻¹ com o auxílio de uma bomba de ar comprimido. Ambos os eletrodos (anodo de platina e catodo de difusão de gás) possuem áreas de contato com a solução eletrolítica iguais a 90,2 cm² (9,5 x 9,5 cm) e estavam separados por uma distância igual a 1,2 cm.

Antes de utilizar a planta piloto para a degradação de paracetamol e MCPA, a membrana do catodo de difusão de gás era ativada, polarizando-se este eletrodo em 10 L de solução de Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (pH 3,0) a uma corrente constante de 3 A por 4 h.

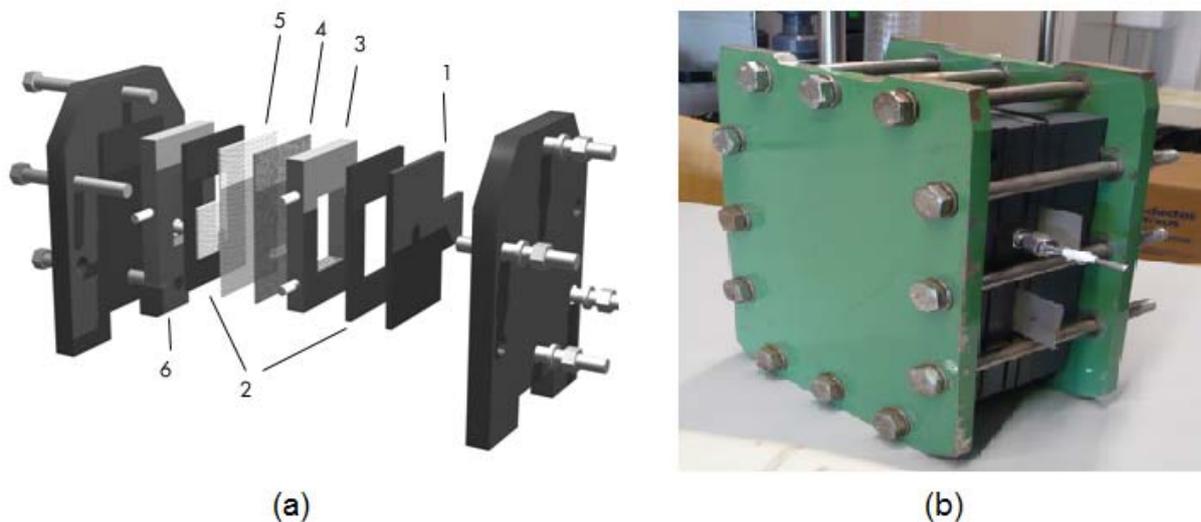


FIGURA 3.6 – Esquema (a) e foto (b) da célula eletroquímica tipo filtro-prensa utilizada na planta piloto de fluxo e constituída por: 1 - anodo de platina; 2 - juntas de borracha; 3 - compartimento da solução eletrolítica; 4 - catodo de difusão de gás (ar); 5 - malha de níquel e; 6 - compartimento de ar.

3.2.3.2. FOTORREATOR SOLAR

A Figura 3.7 mostra uma fotografia do fotorreator solar empregado na planta piloto de fluxo. Na planta, o fotorreator solar é conectado em série com a célula eletroquímica tipo filtro-prensa. Tem uma área de $\sim 0,4 \text{ m}^2$ e é constituído por 12 tubos de vidro borossilicato de 50,5 cm de comprimento e 1,82 cm de diâmetro interno (volume de solução irradiada igual a 1,57 L). Está montado sobre uma moldura de alumínio apoiada numa plataforma inclinada em 41° para uma coleta mais eficiente dos raios solares incidentes na Faculdade de Química da Universidade de Barcelona (latitude: $41^\circ 21' \text{ N}$ e longitude: $2^\circ 10' \text{ E}$).

Todos os experimentos na planta piloto de fluxo foram realizados nos meses de maior incidência solar (junho a agosto de 2010). A intensidade da radiação UV (300-400 nm), fornecida pela luz solar, foi medida diretamente com um radiômetro Kipp & Zonen, modelo CUV 5. Cada experimento na planta piloto de fluxo durou 240 min.



FIGURA 3.7 – Fotorreator solar empregado na planta piloto de fluxo.

3.3. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

3.3.1. QUANTIFICAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Para o acompanhamento da concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) durante a realização dos processos EF e FEF, foi utilizada a metodologia espectrofotométrica, considerada mais rápida e sensível do que a metodologia convencional baseada na titulação com permanganato de potássio. A quantificação espectrofotométrica de H_2O_2 formado na solução durante os experimentos foi baseada na formação de um complexo de Ti^{4+} , conforme a equação (3.1) (PANIZZA *et al.*, 2001):



O complexo de Ti^{4+} forma uma solução de cor amarela, que apresenta um máximo de absorção na faixa de 408-410 nm (WELCHER, 1975). A intensidade da cor é diretamente proporcional à concentração do complexo, desde que em baixas concentrações. Como a coloração da solução contendo o complexo se intensifica acentuadamente com o aumento da temperatura, as análises de todas as amostras foram feitas à temperatura constante de 25 °C.

Para a quantificação espectrofotométrica de H_2O_2 em solução, primeiramente foi preparada uma solução de $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ 0,20 mmol L^{-1} . Esta foi preparada pesando-se 3,20 g deste composto, previamente seco em estufa e, em seguida, dissolvendo-a em 180 mL de H_2SO_4 concentrado (96-98%). Após aquecimento da solução a 70 °C durante 10 min e resfriamento natural até a temperatura ambiente, foi adicionada água Milli-Q até completar um volume de 1 L.

Para obtenção de uma curva de calibração, uma solução de H_2O_2 comercial foi, primeiramente, titulada com solução de permanganato de potássio previamente padronizada com oxalato de sódio e devidamente seco em uma estufa a 110 °C. Uma vez determinada a concentração da solução de H_2O_2 comercial, foram preparadas soluções de H_2O_2 com concentrações entre 0 e 100 mmol L^{-1} .

Para cada uma das soluções diluídas de H_2O_2 preparadas, foram tomadas alíquotas de 0,5 mL, às quais foram adicionados 4 mL da solução de

MATERIAIS E MÉTODOS

TiO(SO₄) 0,20 mmol L⁻¹ e 1,5 mL da solução de Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (eletrólito suporte). As absorbâncias das amostras foram medidas frente a um “branco”, que tinha a mesma composição das amostras, exceto com relação ao H₂O₂ (ausente). As medidas de absorbância foram realizadas num espectrofotômetro UV-Vis da Unicam, modelo UV4 Prisma, mantendo-se a temperatura constante de 25 °C por meio de um banho termostático.

Entretanto, complexos de Fe³⁺-hidróxido podem interferir nas medidas, visto que apresentam absorbâncias em comprimento de onda similar. Esta interferência é eliminada adicionando-se às soluções algumas gotas de ácido fosfórico.

3.3.2. MEDIDAS DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

A mineralização dos compostos orgânicos estudados nesse trabalho foi acompanhada em função da diminuição do carbono orgânico total (COT) em solução. Para tal medida, foram utilizados analisadores de carbono orgânico total da Shimadzu, modelos TOC-5050 e TOC-VCSN. Esta técnica é baseada na conversão completa de todos os átomos de carbono presentes na amostra à CO₂. Portanto, essa técnica permite avaliar o grau de mineralização de um dado composto orgânico durante a aplicação dos processos eletroquímicos de degradação. Antes das medidas de COT, os analisadores eram sempre calibrados com soluções padrões de hidrogenoftalato de potássio. As respostas obtidas nos analisadores de COT são dadas em miligramas de carbono por litro (mg L⁻¹), sendo uma média de três medidas realizadas consecutivamente, com precisão aproximada de 2 %.

Para determinação da *medida direta* de COT, um volume de 2 mL da solução contendo um dado composto orgânico é injetado na câmara de reação do analisador mantida a 680 °C, onde a água evapora e o carbono total (orgânico e inorgânico) é oxidado a CO₂ na presença de um catalisador de platina.

3.3.3. MONITORAMENTO DA DESCOLORAÇÃO DAS SOLUÇÕES DO CORANTE AR 29

A descoloração das soluções do corante AR 29 ao longo das eletrólises também foi monitorada por meio da técnica espectrofotométrica, uma vez que esse corante apresenta um máximo de absorção em um comprimento de onda bem definido. Para isso, primeiramente foi obtido um espectro de absorbância entre 200 e 900 nm, a fim de se determinar o comprimento de onda correspondente à máxima absorbância (508 nm). Em seguida, para este comprimento de onda, foi construída uma curva de calibração para soluções preparadas com o corante AR 29 em concentrações na faixa de 0 a 40 mg L⁻¹ e Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (eletrólito suporte).

A partir da curva de calibração e de medidas de absorbância no comprimento de onda de máxima absorbância, foram obtidas as concentrações do corante AR 29 nas alíquotas de solução eletrolítica retiradas em diferentes tempos das eletrólises. Os valores obtidos também foram utilizados para calcular a eficiência do processo de descoloração em distintas condições experimentais.

3.3.4. MEDIDAS CROMATOGRÁFICAS

A técnica de CLAE - cromatografia líquida de alta eficiência também foi empregada para acompanhar a diminuição da concentração do corante AR 29, do fármaco paracetamol e do herbicida MCPA ao longo das eletrólises. Esta técnica também foi empregada para identificar e quantificar os intermediários aromáticos, ácidos carboxílicos e íons inorgânicos produzidos como intermediários dos processos de oxidação dos compostos orgânicos investigados. Dado que os compostos formados apresentam distintas características químicas e estruturais, diferentes interações podem ocorrer entre esses compostos e a fase estacionária empregada na CLAE. Portanto, diferentes colunas foram empregadas para a identificação e quantificação destes intermediários gerados. A seguir são apresentadas em mais detalhes as técnicas cromatográficas empregadas.

- *Cromatografia líquida de fase reversa*

Esta cromatografia foi utilizada para acompanhar a diminuição da concentração dos compostos orgânicos investigados no presente trabalho (AR 29, paracetamol e MCPA) e dos intermediários aromáticos gerados durante a aplicação dos processos eletroquímicos de degradação daqueles compostos. Nesta técnica, uma fase estacionária apolar e uma fase móvel moderadamente polar são requeridas. Durante as análises, os compostos orgânicos são retidos pela fase estacionária e redissolvidos e arrastados pela fase móvel em função da sua afinidade com a fase estacionária. Portanto, na cromatografia de fase reversa o tempo de retenção é maior para moléculas com natureza mais apolar. As condições empregadas na aplicação da cromatografia em fase reversa são apresentadas em detalhes na Tabela 3.3.

MATERIAIS E MÉTODOS

TABELA 3.3 – Condições empregadas para a detecção e quantificação por cromatografia líquida de fase reversa dos compostos orgânicos iniciais e dos intermediários aromáticos gerados.

Compostos	Condições cromatográficas*
Vermelho ácido 29 e o intermediário tetrahydroquinona	CLAE: fase reversa Shimadzu (LC-10AVP) Detector: fotodiodo SPD-M10AVP Coluna: Spherisorb ODS2 5 µm (150 mm x 4,6 mm) Fase móvel: 95:5 (V:V) acetonitrila:tampão fosfato (pH 3,5) Vazão: 0,2 mL min ⁻¹ Temperatura: 35 °C Comprimentos de onda selecionados: <ul style="list-style-type: none">• AR 29: 508 nm• Tetrahydroquinona: 318 nm
Paracetamol, MCPA e Intermediários aromáticos	CLAE: fase reversa Waters 600 LC Detector: fotodiodo Waters 996 Coluna: Spherisorb ODS2 5 µm (150 mm x 4,6 mm) Fase móvel: 70:30(V:V) acetonitrila:tampão fosfato (pH3,5) Vazão: 0,3 mL min ⁻¹ Temperatura: 35 °C Comprimentos de onda selecionados: <ul style="list-style-type: none">• Paracetamol: 246 nm• MCPA: 230 nm

* Os tempos de retenção dos compostos identificados e os comprimentos de onda selecionados para os intermediários aromáticos identificados são apresentados na seção dos resultados.

- *Cromatografia líquida por exclusão iônica*

Esta cromatografia foi utilizada para identificar e quantificar os intermediários alifáticos de cadeias curtas (ácidos carboxílicos). Nesta técnica, a retenção molecular é baseada na separação de espécies parcialmente ionizadas, empregando uma fase estacionária composta de resinas trocadoras de íons. O mecanismo de separação está esquematicamente representado na Figura 3.8. Quando o analito entra na coluna cromatográfica interage com os sítios ativos do resina de tal forma que a fração dissociada do analito é repelida, enquanto que a fração neutra penetra pela membrana, entrando na fração ocluída do eluente e experimentando uma força interativa adicional proporcionada pelas partes não funcionalizadas da resina trocadora. Desta forma, as substâncias iônicas passam mais rapidamente através da coluna, enquanto que as não ionizadas e as parcialmente ionizadas ficam retidas e acabam sendo mais lentamente arrastadas. Portanto, quanto mais alto o pK_a de um dado ácido orgânico, maior é sua fração neutra presente e, conseqüentemente maior é o tempo de retenção obtido. As condições empregadas na aplicação desta técnica cromatográfica para a detecção e quantificação dos ácidos carboxílicos são apresentadas em detalhes na Tabela 3.4.

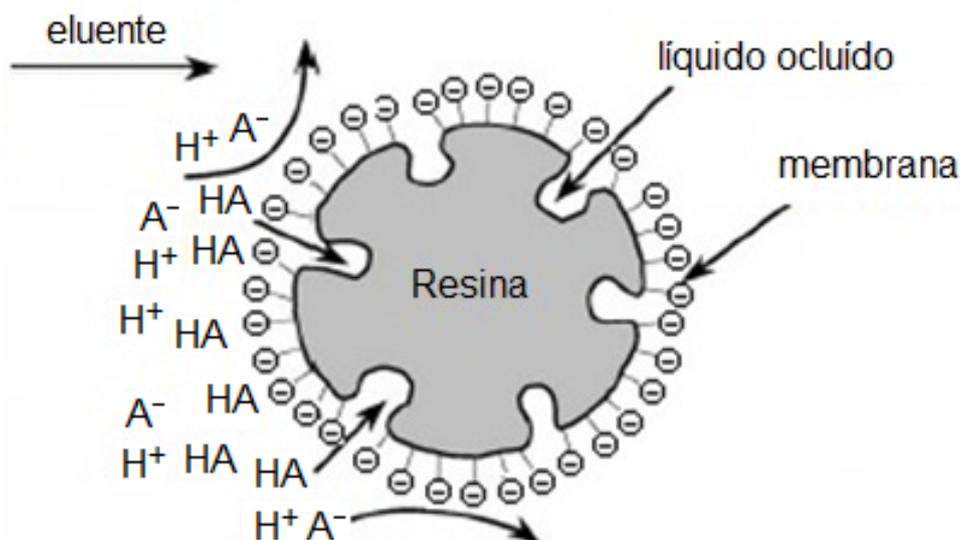


FIGURA 3.8 – Representação esquemática do processo de separação via cromatografia líquida por exclusão iônica.

MATERIAIS E MÉTODOS

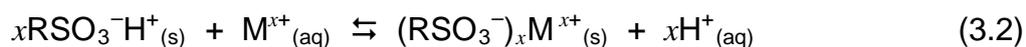
TABELA 3.4 – Condições empregadas para a detecção e quantificação via cromatografia líquida por exclusão iônica dos ácidos carboxílicos identificados.

Composto	Condições cromatográficas*
Ácidos carboxílicos	CLAE: exclusão iônica Waters 600 LC Detector: fotodiodo Waters 996 selecionado a 210 nm Coluna: Bio-rad Aminex HPX 87H (300 mm x 7,8 mm) Fase móvel: solução aquosa de H ₂ SO ₄ 4 mmol L ⁻¹ Vazão: 0,6 mL min ⁻¹ Temperatura: 35 °C

* Os tempos de retenção dos ácidos carboxílicos identificados são apresentados na seção dos resultados.

- *Cromatografia líquida de troca iônica*

Esta cromatografia foi utilizada para determinar os íons inorgânicos gerados como produtos finais da oxidação dos compostos orgânicos estudados. Os íons inorgânicos identificados e quantificados foram NO₃⁻, NH₄⁺ e Cl⁻. Nesta técnica, a separação e determinação de íons se baseiam nos equilíbrios de troca entre íons em solução e íons de mesmo sinal na superfície de um trocador iônico insolúvel, ou seja, troca iônica. Quando se pretende determinar/separar cátions é utilizado um trocador iônico ácido; quando a espécie que se pretende determinar/separar é um ânion, emprega-se um trocador iônico básico. As equações 3.2 e 3.3 ilustram típicos de trocadores iônicos ácido (quando a espécie pretendida é um cátion) e básico (quando a espécie pretendida é um ânion), respectivamente. A Tabela 3.5 apresenta em detalhes as condições cromatográficas empregadas na detecção e quantificação dos íons inorgânicos citados.



MATERIAIS E MÉTODOS

TABELA 3.5 – Condições empregadas para a detecção e quantificação via cromatografia líquida de troca iônica dos íons inorgânicos gerados e identificados como produtos finais de oxidação dos compostos orgânicos estudados.

Espécies	Condições cromatográficas
Ânions NO_3^- e Cl^-	CLAE: troca iônica Shimadzu (LC-10AVP) Detector: condutivímetro CDD-10AVP Coluna aniônica: Shim-Pack IC-A1S (100 mm x 4,6 mm) Fase móvel: Tris-(hidroximetil)-aminometano 2,4 mmol L ⁻¹ e ácido ftálico 2,5 mmol L ⁻¹ (pH 4,0) Vazão: 1,5 mL min ⁻¹ Temperatura: 40 °C Tempos de retenção (t_R): <ul style="list-style-type: none">• NO_3^-: 6,1 min• Cl^-: 7,9 min
Cátion NH_4^+	CLAE: troca iônica Shimadzu (LC-10AVP) Detector: condutivímetro CDD-10AVP Coluna catiônica: Shodex IC YK-421 (125 mm x 4,6 mm) Fase móvel: Ácido tartárico 5,0 mmol L ⁻¹ , ácido dipicolínico 1,0 mmol L ⁻¹ , ácido bórico 24,2 mmol L ⁻¹ e éter de coroa 1,5 mmol L ⁻¹ (pH 4,0) Vazão: 1,0 mL min ⁻¹ Temperatura: 40 °C Tempo de retenção (t_R): 4,9 min

3.4. TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

A avaliação dos processos eletroquímicos de mineralização dos três compostos orgânicos investigados (corante AR 29, fármaco paracetamol e herbicida MCPA) foi feita com base nos seguintes parâmetros: queda de carbono orgânico total (COT) (já discutido anteriormente); consumo energético (CE), eficiência de corrente de mineralização (ECM), e eficiência de descoloração (η), sendo este último empregado somente para o corante AR29.

- *Consumo energético (CE)*

O consumo energético (CE) é definido como a energia gasta na mineralização total de compostos orgânicos em um dado tempo. No presente trabalho esta grandeza foi calculada levando em consideração a variação do carbono orgânico total após a eletrólise, ou seja, consumo energético por unidade de variação do COT, conforme a seguinte equação (SKOUMAL *et al.* 2009):

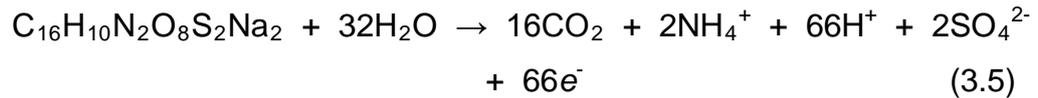
$$\text{CE (kW h kg}^{-1} \text{ COT)} = \frac{1000 E_{\text{cel}} I t V_s}{\Delta(\text{COT})_{\text{exp}}} \quad (3.4)$$

onde E_{cel} é o potencial de célula médio medido na célula (V), I a corrente aplicada (A), t o tempo de eletrólise (h), V_s o volume da solução (L), $\Delta(\text{COT})_{\text{exp}}$ a variação do COT experimental após a eletrólise (mg L^{-1}) e 1000 um fator de conversão (mg g^{-1}).

- *Eficiência de corrente de mineralização (ECM)*

Esta grandeza é definida como a relação percentual entre os valores de carga elétrica experimental e teórica necessários para a mineralização de um mol de um dado composto orgânico. Dado que a ECM leva em consideração o processo de mineralização do composto orgânico, ou seja sua conversão a CO_2 e íons inorgânicos, a seguir são apresentadas as equações químicas para a mineralização completa do corante AR 29 (3.5), do fármaco paracetamol (3.6) e do herbicida MCPA (3.7), respectivamente.

MATERIAIS E MÉTODOS



Levando em consideração as três equações descritas acima, os correspondentes valores de eficiência de corrente de mineralização (ECM) foram calculados pela equação (SIRÉS *et al.*, 2006; NAVARRO-SOLÍS, 2010):

$$\text{ECM} = \frac{n F V_s \Delta(\text{COT})_{\text{exp}}}{4,32 \times 10^7 \text{ m l t}} \times 100 \% \quad (3.8)$$

onde n é o número de elétrons consumidos por molécula do composto orgânico, F a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}), $4,32 \times 10^7$ um fator de conversão de unidades ($3600 \text{ s h}^{-1} \times 12000 \text{ mg mol}^{-1}$) e m o número de átomos de carbono no composto orgânico; as demais grandezas têm o mesmo significado que aquelas da eq. 3.4.

- *Eficiência de descoloração (η)*

Os valores de eficiência de descoloração η dos processos eletroquímicos de oxidação da solução do corante AR 2 foram calculados, para distintos tempos, pela equação (MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS, 2009):

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \% \quad (3.9)$$

onde A_0 e A_t são os valores de absorvância medidos no comprimento de onda de 508 nm antes e após um dado tempo da eletrólise, respectivamente.

3.5. OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL

Antes da realização de qualquer experimento, é essencial fazer um planejamento experimental, pois na maioria dos casos é comum que mais de uma variável (fator) afete a resposta (ou respostas) de interesse. Segundo BRUNS *et al.* (2006), um dos problemas mais comuns na realização de experimentos é determinar a influência que uma dada variável pode exercer sobre as outras existentes, ou seja, a interação entre as mesmas. Neste contexto, os planejamentos fatoriais surgem como ótima alternativa, pois possibilitam o estudo dessas interações investigando-se todas as variáveis simultaneamente com um número mínimo de experimentos (BOX *et al.*, 1978). Para a realização de dado um planejamento fatorial, primeiramente se definem as variáveis a investigar e se realizam experimentos em diferentes valores com as possíveis combinações entre essas variáveis em um limite pré-estabelecido.

No presente trabalho, para a otimização dos processos de degradação do fármaco paracetamol e do herbicida MCPA, foi empregado o planejamento composto central (PCC) ou planejamento estrela (MYERS, 2002; BRUNS *et al.*, 2006; BEZERRA *et al.*, 2008; ALMEIDA *et al.*, 2008). Para o processo de degradação do corante AR 29, foi realizado somente o estudo de forma univariada, ou seja, investigando-se as variáveis uma de cada vez. Isto ocorreu porque a degradação do corante AR 29 não foi investigada na planta piloto de fluxo, não justificando, assim, sua otimização multivariada.

As variáveis independentes escolhidas para o planejamento fatorial composto central (PCC) usado para otimização dos processos de degradação do fármaco paracetamol e do herbicida MCPA foram: corrente elétrica, concentração inicial de íons Fe^{2+} e pH. Neste planejamento, cada variável foi investigada em 5 níveis, incluindo réplicas no ponto central, totalizando dessa forma 17 experimentos. A Figura 3.9 ilustra uma representação geométrica do PCC empregado neste trabalho. Cada um dos eixos x, y e z no plano tridimensional representa uma das variáveis estudadas, sendo que os pontos em vermelho correspondem a um planejamento completo e os pontos em amarelo aos pontos axiais (obtidos da rotação em 45° do planejamento completo). Em 1973 BOX *et al.* propuseram o conceito de rotatividade e, usando conceitos de geometria básica, mostraram que os pontos axiais representados da Figura 3.9 estão a uma distância, α do ponto central igual a $2^{k/4}$, sendo k o número de variáveis empregadas no planejamento.

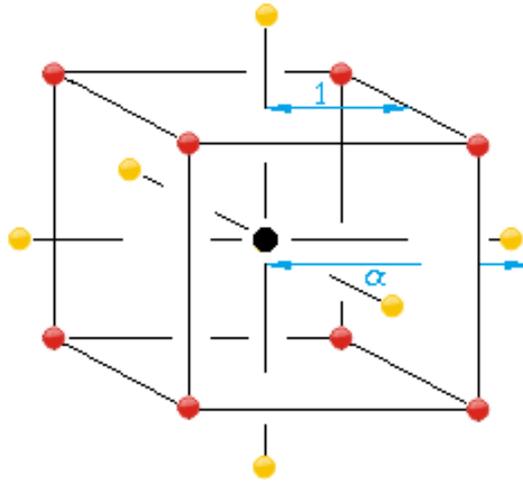


FIGURA 3.9 – Representação geométrica do PCC usado no presente trabalho.

É importante ressaltar que réplicas realizadas no ponto central tiveram como finalidade fornecer estimativas dos erros padrões nas observações obtidas experimentalmente. Ademais, foi empregada a metodologia de superfície de resposta (MSR) (MYERS & MONTGOMERY, 2002) para encontrar o ponto ótimo de operação dos processos de degradação dos dois compostos orgânicos investigados. Como já mencionado, as variáveis independentes foram estudadas em cinco níveis (-1,68, -1, 0, 1, 1,68). Para o fármaco paracetamol, os intervalos de estudo para as variáveis corrente elétrica, concentração de íons Fe^{2+} e pH foram: 3,5-8,5 A, 0,33-1,17 $mmol L^{-1}$ e 1,38-4,36, respectivamente. No caso do herbicida MCPA, os intervalos de estudo para estas mesmas variáveis foram: 1,6-8,4 A, 0,41-2,09 $mmol L^{-1}$ e 1,32-4,68, respectivamente. As variáveis independentes foram codificadas de acordo com a seguinte equação (MYERS & MONTGOMERY, 2002):

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{\Delta X_i} \quad (3.10)$$

onde x_i é o valor codificado da variável independente i , X_i seu valor real, X_{i0} seu valor no ponto central do intervalo e ΔX_i a metade da diferença entre os valores superior e inferior. Valores de COT, ECM e CE foram escolhidos como respostas observadas, as quais foram correlacionadas empregando-se equações polinomiais de segunda ordem (modelos empíricos) (MYERS & MONTGOMERY, 2002; BEZERRA *et al.*, 2008):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i \neq j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3.11)$$

MATERIAIS E MÉTODOS

onde Y é a resposta observada, β_0 um coeficiente constante, β_i , β_{ii} e β_{ij} os coeficientes para os efeitos linear, quadrático e de interação, respectivamente, k o número de variáveis independentes (3 no presente trabalho) e ε o erro aleatório. Este modelo matemático pode ser representado matricialmente pela equação:

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\mathbf{b} + \varepsilon \quad (3.12)$$

onde \mathbf{y} representa o vetor resposta, \mathbf{X} a matriz das variáveis, \mathbf{b} a matriz dos coeficientes e ε a matriz dos erros aleatórios. Segundo BRUNS *et al.* (2006), a análise dos resíduos é fundamental para verificar o grau de ajuste de um modelo, visto que a presença de resíduos muito altos, indica uma ou mais observações anômalas. Os valores dos coeficientes do modelo podem ser calculados utilizando uma única equação matricial, empregando o método dos mínimos quadrados. Este método baseia-se na localização do ajuste que fornece a menor soma possível dos quadrados dos erros; daí o nome método dos mínimos quadrados, também conhecido como análise de regressão, definido pela equação:

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^t \mathbf{y} \quad (3.13)$$

sendo $(\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1}$ a matriz inversa do produto da matriz \mathbf{X} pela sua transposta.

Objetivando minimizar o efeito da variabilidade inexplicável sobre as respostas observadas devido a erros sistemáticos (BRUNS *et al.*, 2006), os experimentos na planta piloto de fluxo foram realizados em ordem aleatória. Os resultados obtidos foram, então, analisados pelo método dos mínimos quadrados. Além disso, aplicando-se a MSR, foram obtidas superfícies de respostas com o auxílio do programa computacional STATISTICA StatSoft v9, a fim de se encontrar a melhor região para a degradação do paracetamol e MCPA via processo FEFS.

Por fim, os modelos desenvolvidos foram validados empregando-se a análise de variância (ANOVA). Assim, foi possível determinar os efeitos estatisticamente significativos, bem como avaliar a significância estatística da regressão e da qualidade do ajuste dos modelos em um dado nível de confiança pré-estabelecido (BEZERRA *et al.*, 2008; ALMEIDA *et al.*, 2008).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AR 29 MEDIANTE OXIDAÇÃO ANÓDICA E PROCESSOS EF E FEF

A seguir são apresentados os resultados obtidos para a degradação do corante AR 29, empregando os seguintes processos eletroquímicos oxidativos avançados (EAOPs): oxidação anódica direta (OA) e processos eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton (FEF). Como já mencionado anteriormente, foi utilizada uma célula eletroquímica termostaticada com capacidade igual a 100 mL de solução, tendo como eletrólito suporte Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Foi empregado um anodo de DDB em conjunto com um catodo de aço inoxidável AISI 304 (para os experimentos de OA) e com um catodo de difusão de gás (ar) (para os experimentos via processos EF e FEF). As variáveis investigadas nos processos oxidativos foram: concentração inicial do corante AR 29, densidade de corrente, concentração inicial do catalisador Fe^{2+} e pH da solução.

Para avaliar a eficiência dos processos oxidativos, foram determinados os seguintes parâmetros: eficiência de corrente de mineralização (ECM), consumo energético (CE) e queda do teor de carbono orgânico total (COT residual). Finalmente, nas condições consideradas ótimas e para o processo mais eficiente, foi realizado o estudo cinético de degradação do corante AR 29 e a identificação e quantificação dos produtos gerados no processo.

4.1.1. ELETROGERAÇÃO DE H₂O₂ NO CATODO DE DIFUSÃO DE AR

Levando em consideração que os processos eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton (FEF) são diretamente dependentes da eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para a manutenção da reação de Fenton e, conseqüentemente, do processo de degradação do composto orgânico, sua geração e evolução foram investigadas e monitoradas. Para isso, foi empregada a metodologia espectrofotométrica descrita anteriormente na seção experimental para a quantificação do peróxido de hidrogênio eletrogerado. A Figura 4.1 apresenta os perfis de concentração obtidos para H₂O₂ eletrogerado na célula eletroquímica em 6 h de eletrólise realizada em diferentes correntes, empregando-se anodo de DDB em conjunto com catodo de difusão de ar numa solução de Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ + Fe²⁺ 0,5 mmol L⁻¹ (pH 3,0) mantida a 35 °C. Conforme se pode observar nessa figura, a concentração de H₂O₂ gerada foi diretamente proporcional a corrente aplicada, o que é característico de processos faradaicos. Além disso, nota-se que a concentração de H₂O₂ atinge, nos três casos, um estado estacionário para o tempo final de eletrólise; as concentrações máximas obtidas para as correntes de 100, 200 e 300 mA foram iguais a 42,4, 76,1 e 109,8 mmol L⁻¹, respectivamente. Esses patamares de concentração de H₂O₂ foram alcançados devido provavelmente ao fato da velocidade de sua formação se igualar a velocidade de sua destruição no anodo, representada pelas equações 2.12 e 2.13:



A Figura 4.2 também apresenta perfis de concentração H₂O₂ versus tempo de eletrólise para três processos oxidativos, empregando-se anodo de DDB e catodo de difusão de ar em solução de Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C e aplicando-se uma corrente de 100 mA. Observa-se que a maior concentração de H₂O₂ alcançada foi para a solução contendo somente o eletrólito suporte, enquanto que a menor concentração foi obtida para a solução contendo o catalisador Fe²⁺ e

RESULTADOS E DISCUSSÃO

submetida à exposição de luz UV. Quando na presença de Fe^{2+} , a concentração de H_2O_2 diminuiu drasticamente de 40,4 para 21,5 mmol L^{-1} , já que é continuamente consumido pela reação de Fenton (eq. 2.11) para a formação do radical $\cdot\text{OH}$ (processo EF). Adicionalmente, quando a solução é exposta à radiação UV, nos chamados processos FEF, as concentrações de H_2O_2 acumuladas acabam sendo ainda mais baixas como constatado na Figura 4.2, onde a concentração máxima de foi próxima a 10 mmol L^{-1} . Essa diminuição da concentração de H_2O_2 quando a solução eletrolítica é submetida à radiação UV se deve ao favorecimento de sua destruição pela reação de foto-Fenton, conforme a equação:

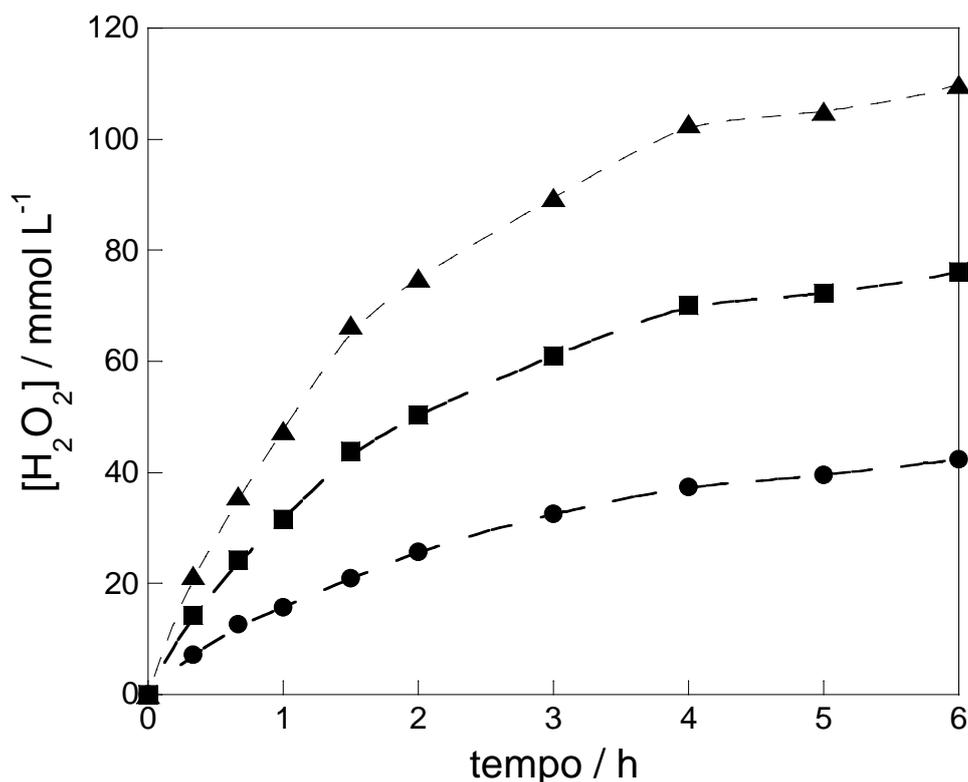
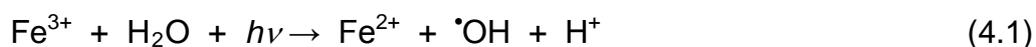


FIGURA 4.1 – Concentração de peróxido de hidrogênio eletroformado vs. tempo de eletrólise para o processo EF, empregando-se anodo de DDB e catodo de difusão de ar em solução de Na_2SO_4 0,05 mol L^{-1} + Fe^{2+} 0,5 mmol L^{-1} a 35 °C e aplicando-se diferentes valores de corrente: (●) 100 mA; (■) 200 mA e; (▲) 300 mA.

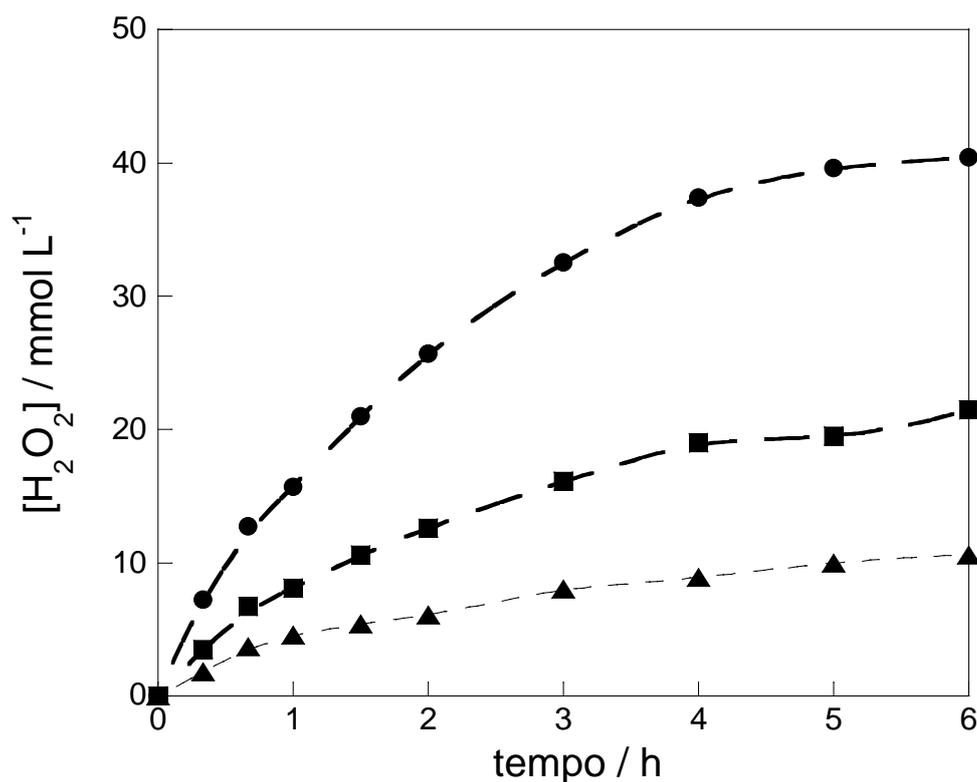


FIGURA 4.2 – Concentração de peróxido de hidrogênio eletroformado vs. tempo de eletrólise para três processos oxidativos, empregando-se anodo de DDB e catodo de de difusão de ar em solução de Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0) a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e aplicando-se uma corrente de 100 mA : (●) oxidação anódica (sem o catalisador Fe^{2+}); (■) EF com Fe^{2+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e; (▲) FEF com Fe^{2+} $0,5 \text{ m mol L}^{-1}$ e lâmpada UV de 6 W .

Embora o efeito da diminuição da concentração de H_2O_2 acumulado pareça à primeira vista negativo quando empregado o catalisador Fe^{2+} e a radiação UV na solução eletrolítica (processo FEF), está diretamente relacionado à produção de maior quantidade de radicais $\cdot\text{OH}$ e, conseqüentemente, a processos de degradação de compostos orgânicos mais eficientes.

4.1.2. DEGRADAÇÃO COMPARATIVA DO CORANTE AR 29 VIA OXIDAÇÃO ANÓDICA E PROCESSOS EF E FEF

Na investigação da degradação do corante AR 29, inicialmente foi realizado um estudo comparativo de três processos oxidativos avançados: oxidação anódica (OA) e os processos EF e FEF. Para tal, foram investigadas as eficiências de descoloração, o decaimento do teor de carbono orgânico total (COT residual), a eficiência de corrente de mineralização (ECM) e o consumo energético para os três processos mencionados.

4.1.2.1. EFICIÊNCIA DE DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AR 29

A eficiência de descoloração (η) de soluções do corante AR 29 foi obtida a partir de medidas espectrofotométricas e aplicando-se a equação (3.9) descrita na seção experimental. Inicialmente, foram realizados espectros na faixa de comprimento de onda compreendida entre 200 e 1100 nm, para se encontrar a região de maior absorbância. A Figura 4.3 ilustra o espectro de absorbância obtido para uma solução diluída do corante AR 29 em Na₂SO₄ (pH 3,0). Conforme se observa nessa figura, destacam-se dois picos com máximos de absorção na região do ultravioleta e com comprimentos de onda em 232 e 305 nm. Estes picos são atribuídos a absorções relacionadas a transições $\pi-\pi^*$ do anel naftalênico ligado ao grupo $-N=N-$ presente na estrutura do corante (FU & VIRARAGHAVAN, 2001). Já a banda com máximo de absorção em comprimento de onda igual a 508 nm e, portanto, localizada na região do visível, é atribuída ao grupo cromóforo azo $-N=N-$. Esse último pico desapareceu em poucas dezenas de minutos de eletrólise, quando a solução se tornou completamente transparente. Além disso, após este tempo os picos em 232 e 305 nm também desapareceram, indicando também a destruição do anel naftalênico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

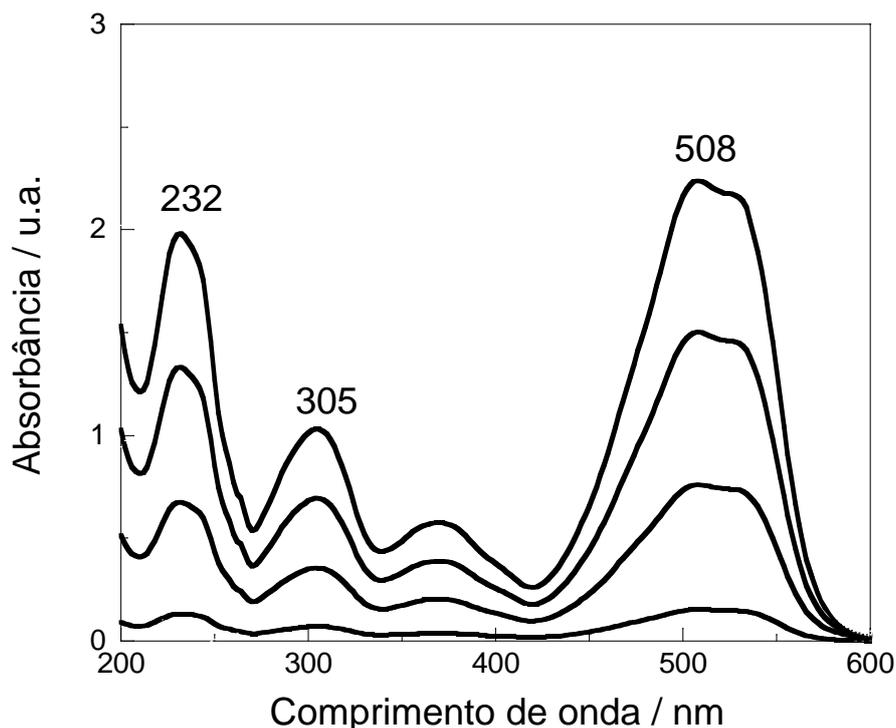


FIGURA 4.3 – Espectros UV-vis obtidos para soluções do corante AR 29 em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, diluída 10 vezes, para diferentes tempos de eletrólise via processo EF. Condições: corrente de 100 mA, concentração inicial de Fe^{2+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e pH 3,0.

A Figura 4.4 ilustra, para três processos (oxidação anódica, EF e FEF), os valores eficiência de descoloração obtidos em função do tempo de eletrólise da solução do corante AR 29 244 mg L^{-1} (100 mg L^{-1} em COT) e Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0) a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, empregando-se anodo de DDB e catodos de aço inoxidável AISI 304 (oxidação anódica) e de difusão de ar e aplicando-se uma corrente de 100 mA. Como se pode observar nesta figura, os valores de eficiência de descoloração obtidos para o processo de oxidação anódica foram extremamente baixos, alcançando um valor máximo de apenas 16% em 30 min de eletrólise. Entretanto, quando os processos EF e FEF foram empregados, valores de eficiências de descoloração próximos a 90 e 98% foram obtidos para os mesmos 30 min de eletrólise. A partir desses resultados, pode-se inferir que a proporção do grupo cromóforo $-\text{N}=\text{N}-$ (responsável pela cor do corante) degradada, por oxidação anódica, é muito pequena, ou seja, a ruptura do grupo cromóforo pelos radicais $\cdot\text{OH}$ adsorvidos no anodo foi ineficiente. Por outro lado, o processo EF foi extremamente eficiente, indicando que o radical $\cdot\text{OH}$ teve papel fundamental na quebra do grupo

RESULTADOS E DISCUSSÃO

cromóforo. Além disso, um aumento adicional nos valores de eficiência de descoloração do corante AR 29 foi alcançado quando empregado o processo FEF, devido ao efeito fotocatalítico proporcionado pela radiação UV e atribuído às reações foto-Fenton (eq. 2.16) e de fotólise do peróxido de hidrogênio (eq. 2.17).

Analisando ainda a Figura 4.4, também se constata que as contribuições dos radicais $\cdot\text{OH}$ gerados, após 30 min de eletrólise, na superfície do anodo pelas reações de oxidação direta, Fenton e foto-Fenton (eqs. 2.11 e 2.16) foram cerca de 8%, 74% e 16%, respectivamente, indicando uma contribuição bem maior da reação de Fenton para a descoloração do corante AR 29.

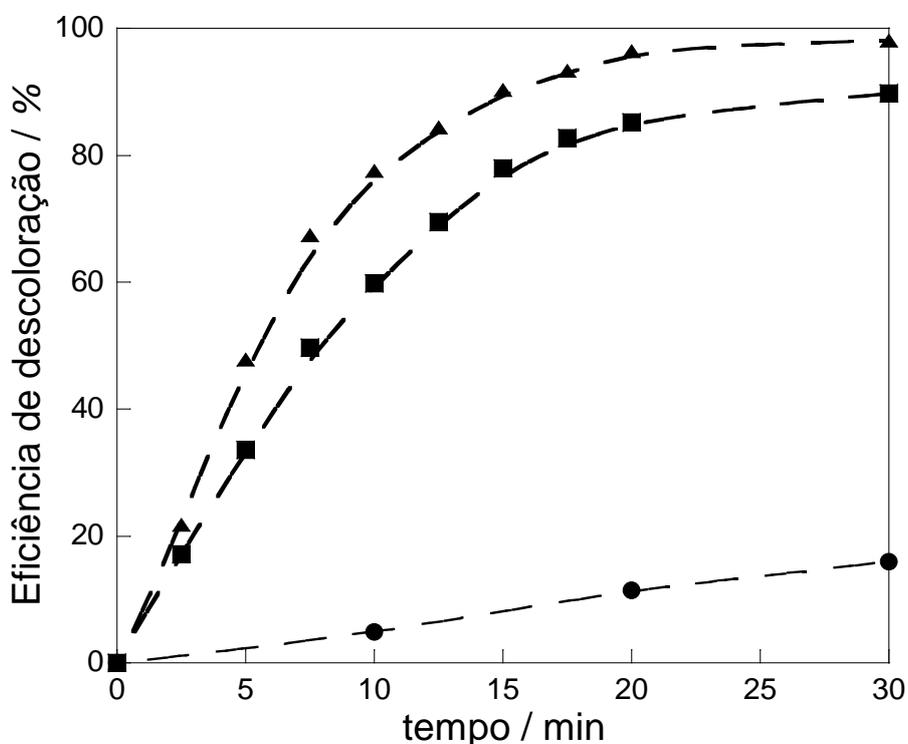


FIGURA 4.4 – Eficiência de descoloração vs. tempo de eletrólise para três processos oxidativos, empregando-se anodo de DDB e catodos de aço inoxidável AISI 304 (oxidação anódica) e de difusão de ar (processos EF e FEF) em solução contendo o corante AR 29 244 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) e Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C e aplicando-se uma corrente de 100 mA: (●) oxidação anódica (sem o catalisador Fe²⁺); (■) EF com Fe²⁺ 0,5 mmol L⁻¹ e; (▲) FEF com Fe²⁺ 0,5 mmol L⁻¹ e lâmpada UV de 6 W. Eficiências de descoloração obtidas para medidas espectrofotométricas de UV-Vis em comprimento de onda de 508 nm.

4.1.2.2. DECAIMENTO DO TEOR DE CARBÔNICO ORGÂNICO TOTAL (COT), EFICIÊNCIA DE CORRENTE DE MINERALIZAÇÃO (ECM) E CONSUMO ENERGÉTICO (CE) PARA O CORANTE AR 29

A Figura 4.5 mostra, para três processos (oxidação anódica, EF e FEF), curvas de decaimento do teor de COT residual obtidas em função do tempo de eletrólise da solução do corante AR 29 244 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) e Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C, empregando-se anodo de DDB e catodos de aço inoxidável AISI 304 (oxidação anódica) e de difusão de ar e aplicando-se uma corrente de 100 mA. Conforme se pode observar, o processo mais eficiente foi o FEF, enquanto que o de oxidação anódica apresentou o pior desempenho. Para a degradação de AR 29 via oxidação anódica foi obtida uma mineralização de 70% do COT em 6 h de eletrólise, enquanto que para os processos EF e FEF a redução do teor de COT foi mais acentuada, chegando a 77% e 95% após 6 horas de eletrólise, respectivamente. Embora a oxidação anódica apresente um desempenho relativamente bom para a degradação do corante AR 29, as curvas do CO da Figura 4.5 mostram que os processos EF e FEF foram muito mais eficientes na redução do teor de COT, ou seja, levaram a uma maior mineralização do composto inicial.

Como no caso da eficiência de descoloração, a redução do teor de COT também foi mais pronunciada para o processo EF do que para o processo de oxidação anódica devido à geração adicional de radicais $\cdot\text{OH}$ no em solução pela reação de Fenton. Quando a solução eletrolisada foi exposta a fonte de radiação UV, a mineralização adicional foi obtida devido as seguintes reações: (i) foto-Fenton (eq. 2.16); ii) fotólise de H₂O₂ presente em solução (eq. 2.17) e; (iii) fotodescarboxilação de complexos Fe³⁺-carboxilatos gerados e a regeneração de íons Fe²⁺ (eq. 2.18) (SUN & PIGNATELLO, 1993; ALMEIDA *et al.*, 2011). Adicionalmente, o melhor desempenho dos processos EF e FEF também está associado à ausência de limitações de transporte de massa, i.e., a geração de radicais $\cdot\text{OH}$ “in situ” diminui a proporção de espécies orgânicas que necessitam chegar até a superfície do anodo de DDB. Estes resultados levam a uma conclusão preliminar de que processos FEF são excelentes alternativas para a degradação de contaminantes orgânicos, dentre os quais os corantes sintéticos têxteis.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

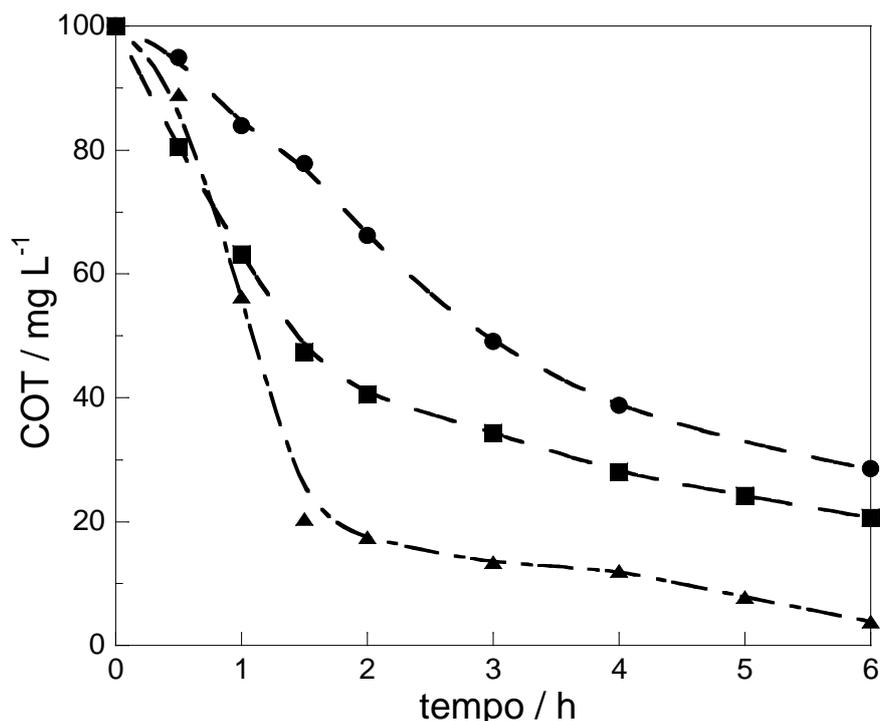


FIGURA 4.5 – Curvas de decaimento do teor de carbono orgânico total (COT) vs. tempo de eletrólise para três processos oxidativos, empregando-se anodo de DDB e catodos de aço inoxidável AISI 304 (oxidação anódica) e de difusão de ar (processos EF e FEF) em solução contendo o corante AR 29 244 mg L^{-1} (100 mg L^{-1} em COT) e Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0) a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e aplicando-se uma corrente de 100 mA : (●) oxidação anódica (sem o catalisador Fe^{2+}); (■) EF com Fe^{2+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e; (▲) FEF com Fe^{2+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e lâmpada UV de 6 W .

A Figura 4.6 ilustra a variação dos valores de eficiência de corrente de mineralização (ECM) durante a eletrólise do corante AR 29 para os processos de oxidação anódica EF e FEF, nas mesmas condições empregadas para análise da remoção do carbono orgânico total (Figura 4.5). Similarmente, o processo FEF foi o que apresentou os maiores valores de ECM, seguido pelos processos EF e oxidação anódica. No caso deste último, os valores de ECM obtidos foram baixos e relativamente constante ao longo do tempo, apresentando um valor máximo de 15% para 2 h de eletrolise. Já o processo EF apresentou um valor de ECM inicial próximo de 36%, que diminuiu gradualmente com o tempo para um valor final igual a 12%, comparável ao valor obtido para oxidação anódica. Por outro lado, para o processo FEF foi observado um acentuado aumento nos valores de ECM com um valor máximo igual a 49% em 90 min de eletrólise. Em seguida, foi observada uma queda

RESULTADOS E DISCUSSÃO

gradual nos valores de ECM, atingindo-se um valor final de 14% no final do experimento.

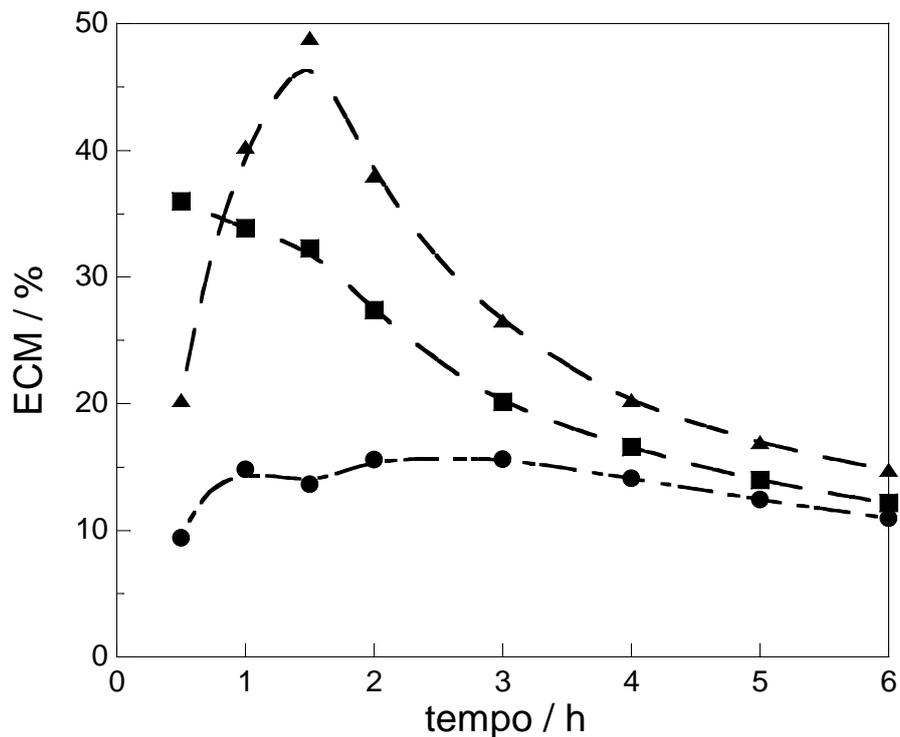


FIGURA 4.6 – Eficiência de corrente de mineralização (ECM) vs. tempo de eletrólise para três processos oxidativos, empregando-se anodo de DDB e catodos de aço inoxidável AISI 304 (oxidação anódica) e de difusão de ar (processos EF e FEF) em solução contendo o corante AR 29 244 mg L^{-1} (100 mg L^{-1} em COT) e Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0) a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e aplicando-se uma corrente de 100 mA (oxidação anódica (sem o catalisador Fe^{2+}); (■) EF com Fe^{2+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e; (▲) FEF com Fe^{2+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e lâmpada UV de 6 W).

Tendência oposta aos valores de ECM foi observada para os valores de consumo energético (CE) para os três processos investigados, como ilustrado na Figura 4.7. O processo de oxidação anódica foi o que apresentou o maior valor de CE com um máximo igual a $14,2 \text{ kW h kg}^{-1}$ de COT no início, caindo bruscamente para o valor mínimo de $8,5 \text{ kW h kg}^{-1}$ de COT após 2 h e aumentando gradativamente até o valor de 12 kW h kg^{-1} de COT. O processo EF apresentou um gradual aumento nos valores de CE durante todo o processo, atingindo um valor máximo de $9,5 \text{ kW h kg}^{-1}$ de COT. Já a degradação do corante AR 29 via processo FEF foi o que apresentou os menores valores de CE, alcançando um mínimo igual a

RESULTADOS E DISCUSSÃO

2,3 kW h kg⁻¹ de COT após 90 min e aumentando gradativamente até atingir um máximo próximo a 8,0 kW h kg⁻¹ de COT ao final do experimento. Comparando-se os valores de CE e ECM obtidos para o processo FEF, nota-se um valor máximo de ECM e um valor mínimo de CE para 90 min de eletrólise. Este fato pode estar relacionado à formação de produtos de degradação do corante AR 29 que são mais dificilmente oxidados pela ação do radical [•]OH e da radiação fornecida pela luz UV (ALMEIDA *et al.*, 2011).

Baseado nos resultados apresentados até aqui, constatou-se que os processos EF e FEF foram mais eficientes para a degradação do corante AR 29 quando comparado ao de oxidação anódica direta. Portanto, os experimentos seguintes de degradação deste corante foram conduzidos empregando-se somente os processos EF e FEF.

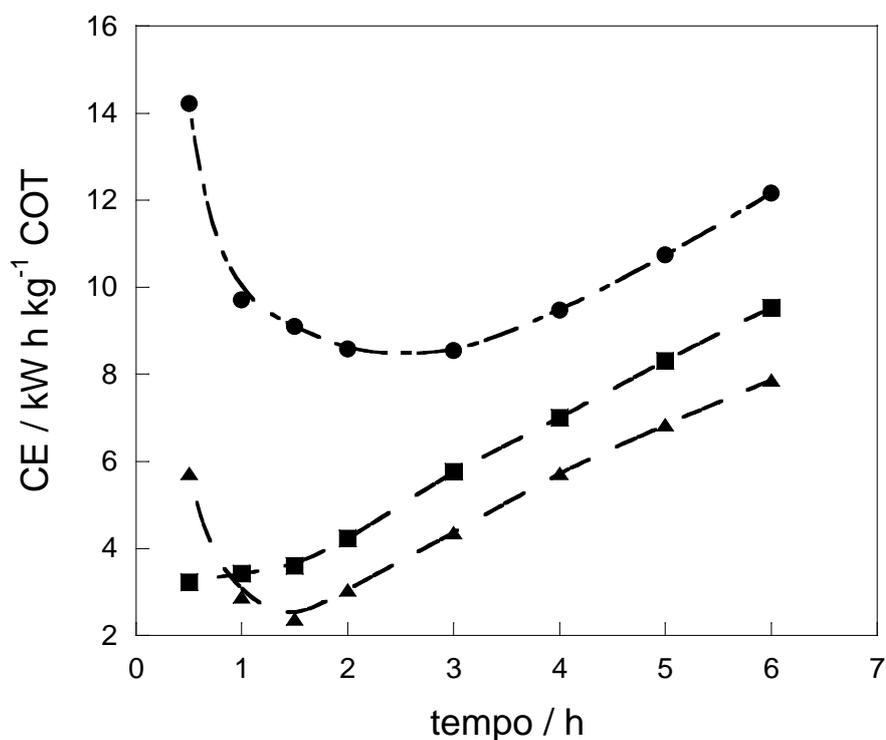


FIGURA 4.7 – Consumo energético (CE) vs. tempo de eletrólise para três processos oxidativos, empregando-se anodo de DDB e catodos de aço inoxidável AISI 304 (oxidação anódica) e de difusão de ar (processos EF e FEF) em solução contendo o corante AR 29 244 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) e Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C e aplicando-se uma corrente de 100 mA: (●) oxidação anódica (sem o catalisador Fe²⁺); (■) EF com Fe²⁺ 0,5 mmol L⁻¹ e; (▲) FEF com Fe²⁺ 0,5 mmol L⁻¹ e lâmpada UV fluorescente de luz negra de 6 W.

4.1.3. DEGRADAÇÃO DO CORANTE AR 29 EMPREGANDO-SE OS PROCESSOS EF E FEF

Dado que os processos EF e FEF se mostraram mais eficientes, foram realizados estudos da influência dos seguintes parâmetros experimentais na degradação do corante AR 29: concentração inicial do corante AR 29, corrente, concentração inicial do catalisador Fe^{2+} e pH. Para estes estudos, foram monitorados os valores de teor de carbono orgânico total (COT), eficiência de corrente de mineralização (ECM) e consumo energético (CE). Finalmente, para as condições consideradas ótimas, foram identificados e quantificados os compostos gerados como produtos da oxidação do corante AR 29.

4.1.3.1. EFEITO DAS VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS

A Figura 4.8 ilustra a influência da corrente aplicada no decaimento do teor de COT para a degradação de solução do corante AR 29, empregando-se os processos EF e FEF. Conforme se observa nesta figura, para ambos os processos, as maiores remoções de COT foram obtidas, como esperado, para os maiores valores de corrente empregada. Isso se deve à maior quantidade de radicais $\cdot\text{OH}$ formados na superfície do anodo, conforme equação 2.1 e em solução através da reação de Fenton (eq. 2.11). O aumento da velocidade da reação de Fenton em direção à formação dos radicais $\cdot\text{OH}$ se deve a maior concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado pela equação 2.8 em conjunto com a maior concentração de íons Fe^{2+} na superfície do catodo favorecida pela redução dos íons Fe^{3+} em solução. Comparando-se os processos EF e FEF, nota-se que este último (Figura 4.8b) proporcionou uma maior remoção da carga orgânica, chegando a teores iguais a 2,8 e 0,9 mg L^{-1} quando os valores de corrente foram 200 mA e 300 mA, respectivamente. A maior eficiência do processo FEF frente ao EF se deve, como já mencionado, ao favorecimento das reações foto-Fenton (eq. 2.16) e fotólise do peróxido de hidrogênio (eq. 2.17), a qual leva à quebra do H_2O_2 para a formação de radicais $\cdot\text{OH}$ adicionais no interior da solução e, principalmente, à reação de

RESULTADOS E DISCUSSÃO

fotodescboxilação de complexos Fe^{3+} -carboxilatos gerados como produtos finais da degradação de orgânicos (SUN & PIGNATELLO, 1993; BRILLAS *et al.*, 2003).

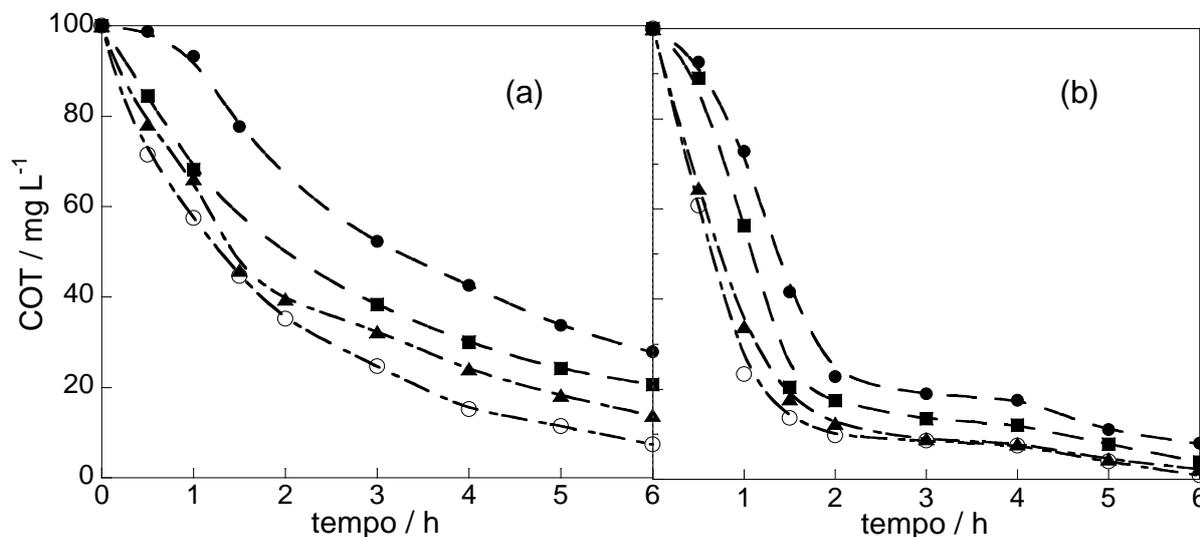


FIGURA 4.8 – Efeito da corrente aplicada no decaimento do teor de carbono orgânico total (COT) para degradações, via processos (a) EF e (b) FEF, de soluções do corante AR 29 244 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT), Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e Fe²⁺ 0,5 mmol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C, empregando-se anodo de DDB e catodo de difusão de ar. Corrente aplicada: (●) 50 mA; (■) 100 mA; (▲) 200 mA e; (○) 300 mA.

A Figura 4.9 ilustra a influência da corrente aplicada na eficiência de corrente de mineralização (ECM) para a degradação de solução do corante AR 29, empregando-se os processos EF e FEF. Como esperado, observa-se que os maiores valores de ECM foram obtidos para os menores valores de corrente. Isso se deve ao menor favorecimento de reações paralelas competitivas, como por exemplo a reação de oxidação da água (ALMEIDA *et al.*, 2008). Um comportamento oposto foi observado para a influência da corrente aplicada no consumo energético (CE), cujos valores foram maiores para os maiores valores de corrente (dados não mostrados).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

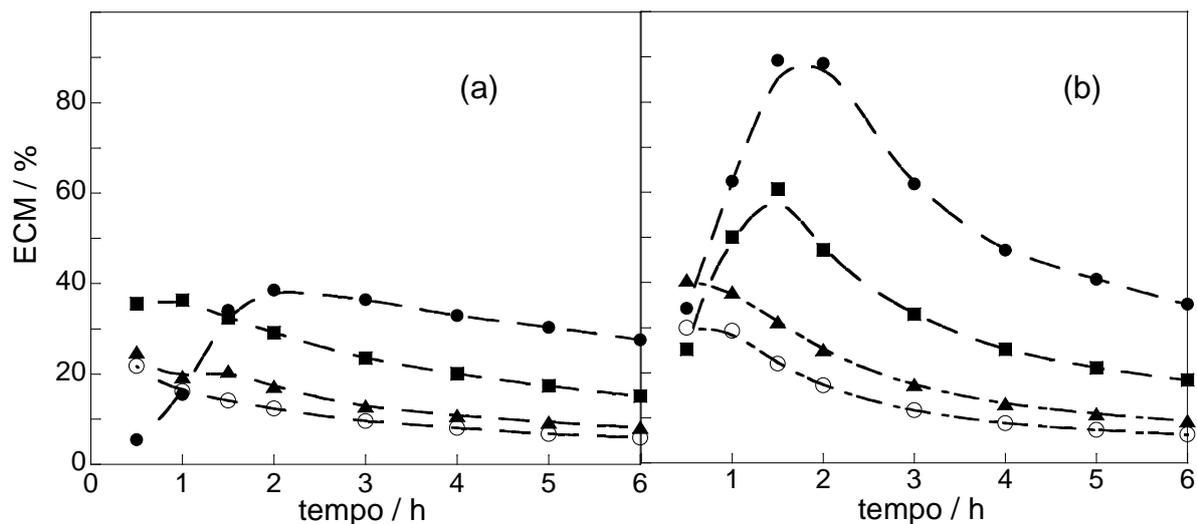


FIGURA 4.9 – Efeito da corrente aplicada na eficiência de corrente de mineralização (ECM) obtido para degradações, via processos (a) EF e (b) FEF, de soluções do corante AR 29 244 mg L^{-1} (100 mg L^{-1} em COT), Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e Fe^{2+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 3,0) a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, empregando-se anodo de DDB e catodo de difusão de ar. Corrente aplicada: (●) 50 mA; (■) 100 mA; (▲) 200 mA e; (○) 300 mA.

Considerando ainda a Figura 4.9, observa-se uma gradual queda nos valores de ECM após os primeiros 90 min de eletrólise para todas as correntes aplicadas e para os dois processos (EF e FEF). Ademais, nota-se que essa queda nos valores de ECM é maior quando o processo é conduzido em condições FEF. Como já mencionado anteriormente, a queda nos valores de ECM está diretamente relacionada à formação de produtos finais da degradação do corante AR 29, os quais são mais dificilmente mineralizados. Finalmente, considerando-se que o valor de corrente de 300 mA foi o que proporcionou melhores remoções de carga orgânica, as investigações da influência das variáveis concentração inicial do catalisador Fe^{2+} e pH foram conduzidas nesse valor corrente.

A Figura 4.10 apresenta o efeito da concentração inicial do catalisador Fe^{2+} no decaimento do teor de carbono orgânico total (COT) obtido para a degradação de solução do corante AR 29, empregando-se os processos EF e FEF. Conforme pode ser observado, tanto para o processo EF como para o FEF, o aumento da concentração inicial de Fe^{2+} leva a uma pequena diminuição na eficiência de remoção de COT, ou seja, da carga orgânica remanescente. Este comportamento pode ser atribuído ao favorecimento da reação entre os íons Fe^{2+}

RESULTADOS E DISCUSSÃO

presentes em excesso e os radicais $\cdot\text{OH}$, formando íons OH^- , conforme a equação 2.14:



visto que, a corrente constante, a velocidade de produção de H_2O_2 deve ser idêntica para todas as concentrações de Fe^{2+} empregadas. Portanto, o aumento da concentração inicial de Fe^{2+} acaba favorecendo reações que competem com a reação de oxidação, levando assim a uma diminuição na sua eficiência.

Ainda na Figura 4.10, nota-se também que o efeito da concentração inicial do catalisador Fe^{2+} na eficiência de remoção de COT foi menos pronunciado para o processo FEF do que para o EF. Isto porque as curvas de decaimento do teor de COT obtidas para o processo FEF, para as distintas concentrações de Fe^{2+} , estão um pouco menos distanciadas entre si. Este efeito menos pronunciado da concentração inicial de Fe^{2+} observado para o processo FEF se deve provavelmente ao favorecimento da reação foto-Fenton (eq. 2.16), que consome o excesso de íons Fe^{3+} , minimizando dessa forma o efeito negativo da adição excessiva de íons Fe^{2+} .

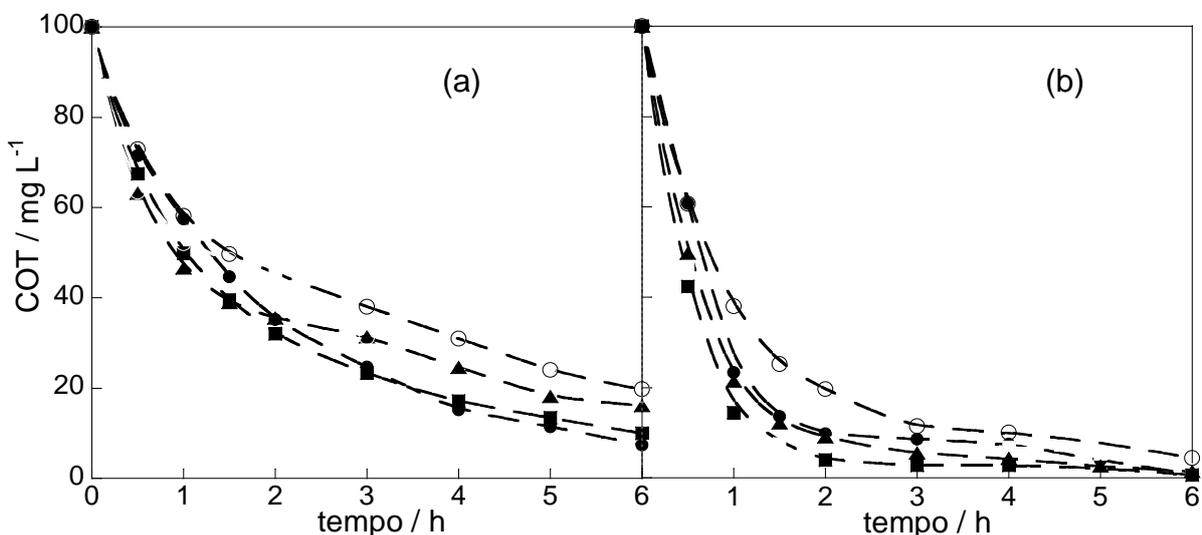


FIGURA 4.10 – Efeito da concentração inicial do catalisador Fe^{2+} para degradações via processos (a) EF e (b) FEF, de soluções do corante AR 29 244 mg L^{-1} (100 mg L^{-1} em COT), Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0) a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, empregando-se anodo de DDB e catodo de difusão de ar e corrente de 300 mA. Concentração inicial do catalisador Fe^{2+} : (\bullet) $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, (\blacksquare) $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$; (\blacktriangle) $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e; (\circ) $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A influência do pH da solução também foi investigada, visto que pode ter uma significativa contribuição na velocidade de produção de radicais $\cdot\text{OH}$, afetando diretamente a cinética de degradação de compostos orgânicos. Nas Figuras 4.11a e b são apresentadas as curvas de remoção do teor de COT obtidas para os processos EF e FEF, respectivamente. A partir destas figuras, fica claro que a maior proporção de mineralização do corante AR 29 foi conseguida em pH 3,0 para ambos os processos, o que está de acordo com o relatado por SUN & PIGNATELLO (1993). Ademais, quanto maior o valor de pH empregado, menor foi a eficiência na remoção da carga orgânica. Isto se deve à menor capacidade de produção dos radicais $\cdot\text{OH}$ através da equação (2.11), ocasionando assim uma menor eficiência na degradação do corante AR 29. Assim como nos casos anteriores, o processo FEF também se mostrou mais eficiente na mineralização do corante para os valores de pH estudados, com exceção do pH 6,0.

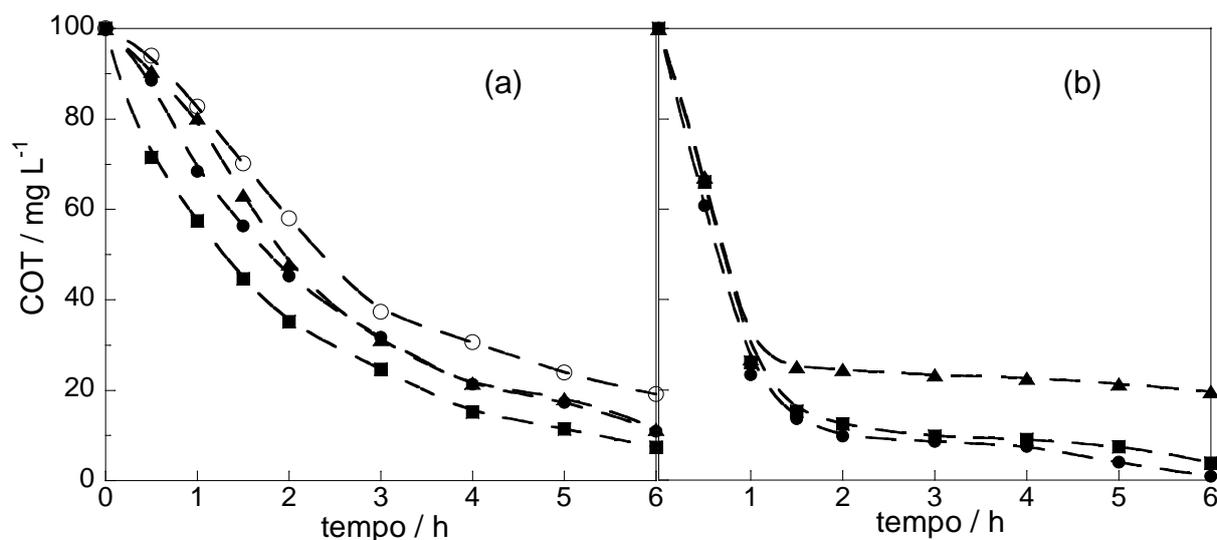


FIGURA 4.11 – Efeito do pH da solução obtido para degradações, via processos (a) EF e (b) FEF, de soluções do corante AR 29 244 mg L^{-1} (100 mg L^{-1} em COT), Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e Fe^{2+} $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, empregando-se anodo de DDB e catodo de difusão de ar e corrente de 300 mA . pH: (●) 2,0; (■) 3,0; (▲) 4,0 e; (○) 6,0.

4.1.3.2. DECAIMENTO DO TEOR DE CARBÔNICO ORGÂNICO TOTAL (COT), EFICIÊNCIA DE CORRENTE DE MINERALIZAÇÃO (ECM) E CONSUMO ENERGÉTICO (CE) PARA AS CONDIÇÕES OTIMIZADAS

A Figura 4.12 ilustra a evolução dos valores de COT residual, ECM e CE obtidos para a degradação, via processo EF, de solução corante AR 29 244 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) e Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, empregando-se as seguintes condições otimizadas: corrente de 300 mA, concentração inicial do catalisador Fe²⁺ igual a 0,2 mol L⁻¹ e pH 3,0. Os valores obtidos para estas mesmas grandezas quando foi empregado o processo FEF estão ilustrados na Figura 4.13.

Na Figura 4.12 é observada uma gradual redução do teor de COT de 100 mg L⁻¹ para 7,39 mg L⁻¹ em 6 h de eletrólise. Também foi observada gradual diminuição dos valores de ECM desde um valor inicial igual a 21,8% até 5,9% em 6 h. Por outro lado, os valores de CE apresentaram comportamento oposto, aumentando gradativamente e atingindo um valor máximo de 50,2 kW h kg⁻¹ COT nas mesmas 6 h de eletrólise.

Comportamento similar ao apresentado na Figura 4.12 para o processo EF foi observado para o processo FEF na Figura 4.13. Os valores de COT residual apresentaram uma acentuada redução de 100 mg L⁻¹ para 0,9 mg L⁻¹ após 6 h de eletrólise, enquanto que os valores de ECM diminuíram gradativamente até um valor final de 6,3%. Já os valores de CE aumentaram até um valor final de 46,9 kW h kg⁻¹ COT também em 6 h. Comparando as Figuras 4.12 e 4.13, observa-se que o processo FEF apresentou, ainda que pouco pronunciado, maiores valores de remoção de carga orgânica e ECM e menores valores de CE, indicando a melhor eficiência deste processo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

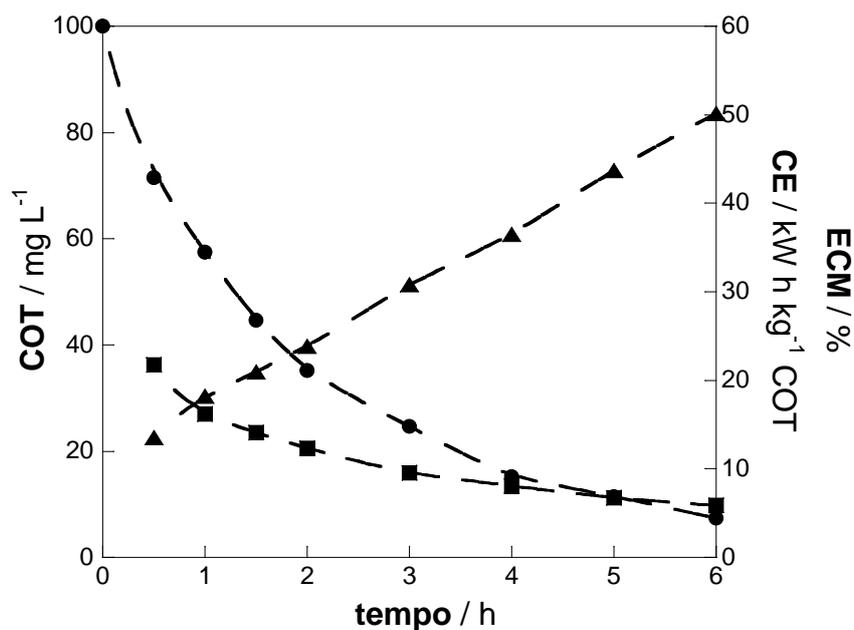


FIGURA 4.12 – Remoção de COT (●); eficiência de corrente de mineralização (MCE) (■) e consumo energético (CE) (▲) em função do tempo obtidos para a degradação, via processo EF, de solução do corante AR 29 244 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) e Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ a 35 °C, empregando-se as condições otimizadas: 300 mA; Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ e pH 3,0.

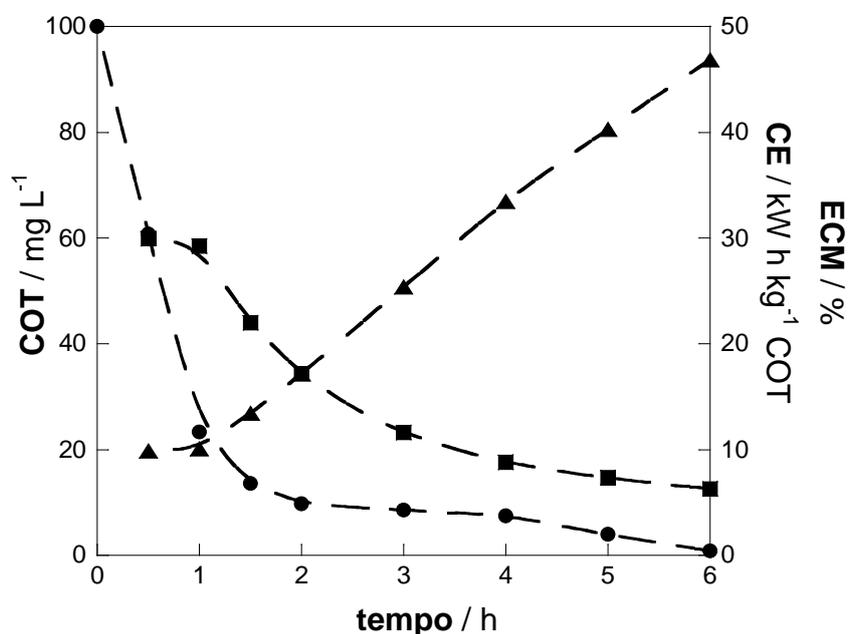


FIGURA 4.13 – Remoção de COT (●); eficiência de corrente de mineralização (MCE) (■) e consumo energético (CE) (▲) em função do tempo obtidos para a degradação, via processo FEF, de solução do corante AR 29 244 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) e Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ a 35 °C, empregando-se as condições otimizadas: 300 mA; Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ e pH 3,0.

4.1.3.3. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AR 29

A cinética de reação entre o corante AR 29 e os radicais $\cdot\text{OH}$ gerados no processo FEF foi acompanhada por cromatografia líquida de fase reversa para três distintos valores corrente. O corante AR 29 apresentou pico bem definido para o tempo de retenção (t_r) de 9,21 min, empregando-se uma fase móvel de acetonitrila e tampão fosfato (pH 3,5) na proporção 95:5 (V:V) e operando-se a uma vazão de 0,2 mL min⁻¹. A Figura 4.14 ilustra a cinética de degradação do corante AR 29, via processo FEF, para três diferentes valores de corrente; o inserto desta figura mostra a análise cinética do processo de degradação do corante AR 29, supondo-se reação de pseudo primeira ordem. É importante ressaltar que a fotólise direta do corante AR 29 foi descartada, uma vez que sua concentração permaneceu inalterada após sua exposição a uma fonte de radiação UV durante 1 h, sem a passagem de corrente elétrica e sob agitação magnética constante.

A Figura 4.14 mostra que a concentração do corante AR 29 diminuiu exponencialmente até desaparecer completamente em apenas 50 min, 25 min e 8 min de eletrólise, quando os valores empregados de corrente foram 50 mA, 100 mA e 300 mA, respectivamente. Como esperado, o corante AR 29 apresentou uma degradação mais rápida com o aumento da corrente, o que está relacionado à geração de maiores quantidades de radicais $\cdot\text{OH}$ através da reação de Fenton (eq. 2.11). Além disso, o inserto na Figura 4.14 indica que a degradação do corante AR 29 segue uma lei de velocidade de reação de pseudo primeira ordem (dependência linear de $\ln(C/C_0)$ vs. t) para os três valores empregados de corrente, evidenciando uma contínua produção de radicais $\cdot\text{OH}$. Finalmente, a partir dos coeficientes angulares das retas obtidas no inserto da Figura 4.14, foram calculadas as constantes de velocidade de pseudo primeira ordem (k), resultando $1,49 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0,997$); $3,27 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0,997$) e $1,26 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0,994$) para os valores de corrente de 50 mA, 100 mA e 300 mA, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

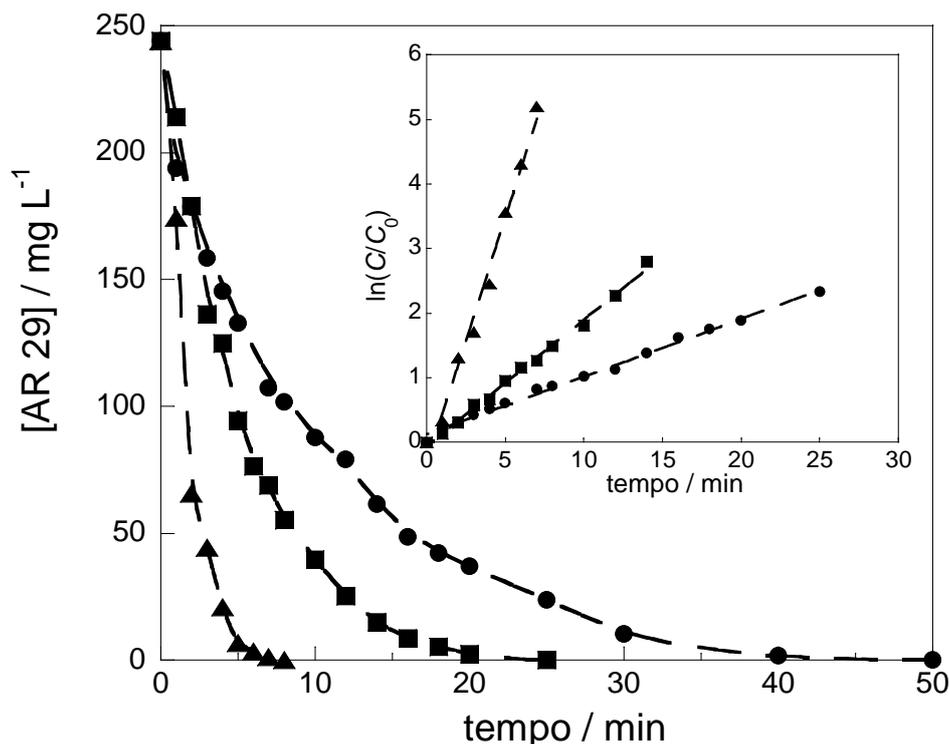


FIGURA 4.14 – Cinética de degradação, via processo FEF, do corante AR 29 244 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C, empregando-se diferentes correntes: (●) 50 mA; (■) 100 mA e; (▲) 300 mA. Inseto: análise cinética, assumindo reação de pseudo primeira ordem para degradação do corante AR 29. Variação da concentração do corante AR 29 determinada por cromatografia líquida de fase reversa.

A Figura 4.15 também apresenta, somente para dois valores de corrente, a cinética de degradação do corante AR 29, via processo FEF, porém acompanhado-se a variação de sua concentração pela técnica espectrofotométrica. Como o corante AR 29 apresenta um pico de máxima absorvância em 508 nm, a variação de sua concentração foi acompanhada nesse comprimento de onda. Diferentemente do constatado na Figura 4.14, na Figura 4.15 se observa uma quantidade remanescente do corante AR 29 (representada em absorvância) mesmo após 50 min para ambos os valores empregados de corrente (50 mA e 100 mA). Esse fato pode ter sido causado pela formação de algum produto da degradação do corante AR 29, o qual possuía absorvância no mesmo comprimento de onda. Isso ocasionou um aumento no sinal, levando a uma concentração final diferente, ou seja, maior do que a esperada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

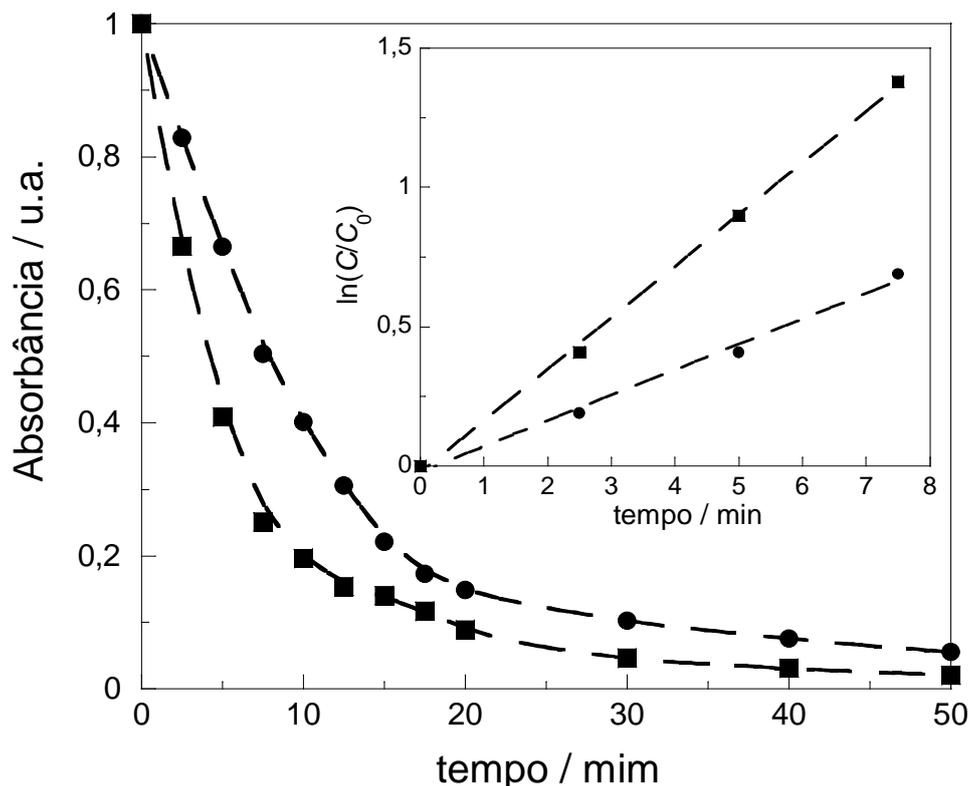


FIGURA 4.15 – Cinética de degradação, via processo FEF para a absorbância normalizada vs. tempo de eletrólise do corante AR 29 244 mg L^{-1} (100 mg L^{-1} em COT) em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e Fe^{2+} $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 3,0) a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, empregando-se diferentes correntes: (●) 50 mA e (■) 100 mA. Inseto: análise cinética, assumindo reação de pseudo primeira ordem para degradação do corante AR 29. Variação da concentração do corante AR 29 determinada pela técnica espectrofotométrica.

Apesar da diferença nas respostas obtidas para as duas metodologias aplicadas para quantificar a concentração do corante AR 29 ao longo de sua degradação, notam-se perfis similares para a remoção do corante AR 29 entre as Figuras 4.15 e 4.14. Isto dá um indicio de que ambas as metodologias empregadas na quantificação do corante AR 29 produzem resultados concordantes. A partir dos coeficientes angulares das retas obtidas no inserto da Figura 4.15, as constantes de velocidade de pseudo primeira ordem (k) foram calculadas e resultaram em $1,52 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0,996$) e $3,18 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0,999$) para os valores de corrente de 50 mA e 100 mA respectivamente. Comparando-se estes valores com aqueles calculados anteriormente com os dados da Figura 4,14, observa-se que estão bem próximos, corroborando a afirmação de que as duas metodologias funcionam bem para a quantificação do corante AR 29.

4.1.3.4. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE INTERMEDIÁRIO AROMÁTICO, ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E ÍONS INORGÂNICOS

Como mencionado na seção experimental, os compostos estudados e seus produtos aromáticos gerados nos processos oxidativos foram identificados e quantificados, empregando-se a técnica de cromatografia líquida de fase reversa. As amostras analisadas eram provenientes de soluções do corante AR 29 submetidas ao processo FEF em determinadas condições experimentais. Para tal, os compostos foram identificados comparando seus tempos de retenção e seus espectros UV-Vis com aqueles de compostos padrões puros, evitando assim equívocos nas suas identificações. A Figura 4.16 apresenta a evolução do intermediário aromático tetrahidroxi-*p*-benzoquinona identificado e quantificando em função do tempo de eletrólise de solução do corante AR 29. Vale ressaltar que este intermediário apresentou pico bem definido para o tempo de retenção (t_r) de 7,8 min, empregando-se uma fase móvel de acetonitrila e tampão fosfato (pH 3,5) na proporção 95:5 (V/V).

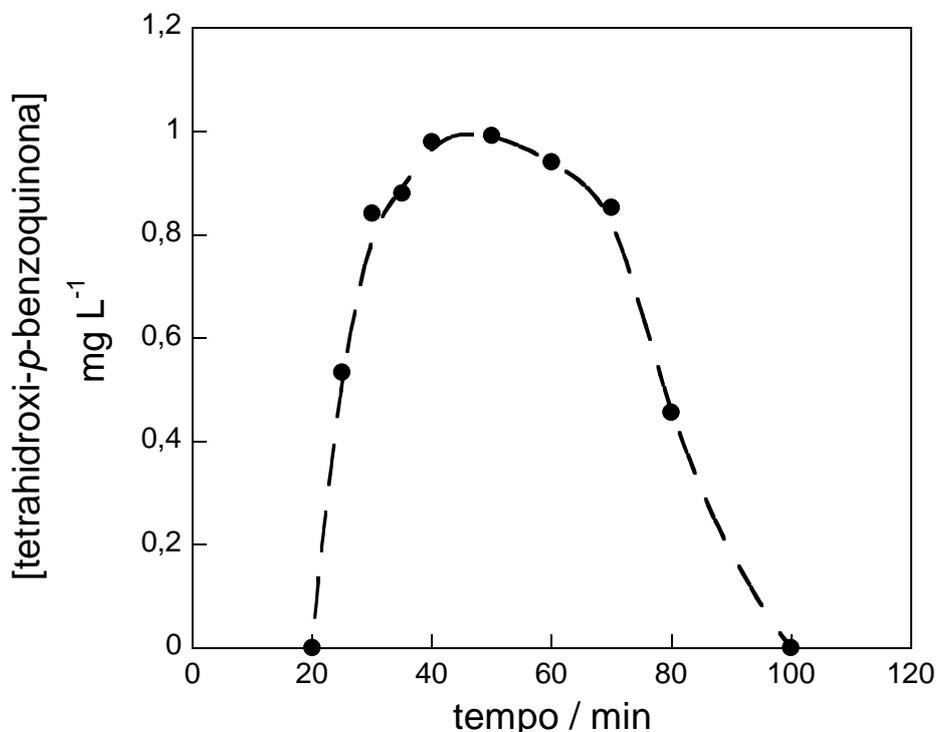


FIGURA 4.16 – Evolução do intermediário aromático tetrahidroxi-*p*-benzoquinona detectado por cromatografia líquida de fase reversa vs. tempo de eletrólise, via

RESULTADOS E DISCUSSÃO

processo de FEF, de 100 mL de solução do corante AR 29 244 mg L⁻¹, Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C, empregando-se corrente de 300 mA.

Analisando a Figura 4.16, pode-se observar que o intermediário tetrahidroxi-*p*-benzoquinona começou a se formar em cerca de 20 min, atingindo um máximo de 1,0 mg L⁻¹ em 50 min e desaparecendo após 100 min de eletrólise. Comparando esse resultado com aquele apresentado na Figura 4.14, nota-se que a formação do intermediário tetrahidroxi-*p*-benzoquinona se iniciou no mesmo tempo em que o corante AR 29 desapareceu completamente da solução eletrolisada. Ademais, sua lenta degradação, comparada à do corante AR 29, indica que este intermediário é mais persistente que o corante, ou seja, reage mais lentamente com os radicais [•]OH gerados no interior da solução durante o experimento em condições FEF. Apesar da completa degradação da tetrahidroxi-*p*-benzoquinona em 100 min, a solução submetida à eletrólise ainda apresentava uma leve coloração marrom, evidenciando a presença de um ou mais compostos aromáticos.

Nas Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 são apresentadas as evoluções dos ácidos carboxílicos identificados e quantificados como intermediários da degradação, via processo FEF, da solução do corante AR 29. A concentração desses produtos de oxidação foi determinada, para distintos tempos de eletrólise, pela técnica de cromatografia líquida por exclusão de íons. Como no caso anterior, os tempos de retenção e os espectros UV-Vis dos ácidos carboxílicos foram comparados com aqueles de compostos padrões puros. Os ácidos carboxílicos identificados e seus respectivos tempos de retenção (*t_R*) foram: ácido oxálico (*t_R* = 6,81 min), ácido malônico (*t_R* = 9,82 min), ácido tartárico (*t_R* = 8,51 min), ácido tartrônico (*t_R* = 7,97 min), ácido oxâmico (*t_R* = 9,39 min), ácido oxalacético (*t_R* = 7,94 min) e ácido fumárico (*t_R* = 14,74 min). Os ácidos malônico, tartárico, tartrônico, oxalacético e fumárico foram formados, provavelmente, da quebra de anéis benzênicos de compostos aromáticos, dentre os quais a tetrahidroxi-*p*-benzoquinona, pela ação dos radicais [•]OH presentes na solução (ALMEIDA *et al.*, 2011). Esses ácidos, por sua vez, são em seguida oxidados a ácido oxálico após formarem complexos com íons Fe(III) e serem fotolisados pela ação da radiação UV proveniente da lâmpada (BRILLAS *et al.*, 2009). Já o ácido oxâmico pode ter sido gerado após a degradação de derivados nitrogenados também pela ação dos radicais [•]OH. Finalmente, o ácido oxálico é oxidado diretamente a CO₂ e o ácido oxâmico a CO₂ e íons nitrato e amônio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Analisando a evolução dos ácidos carboxílicos formados, nota-se que todos foram completamente mineralizados, embora seja conhecido que estes compostos são dificilmente removidos pela ação dos radicais $\cdot\text{OH}$ (SIRÉS et al., 2006). Entretanto, os Fe^{3+} -carboxilatos são rapidamente fotodescarboxilados pela ação da radiação UV, conforme exemplificado pela eq. 2.18 para complexos Fe^{3+} -oxalatos (ZUO & HOIGNÉ, 1992). Portanto, a remoção completa dos ácidos carboxílicos identificados foi alcançada devido a capacidade do processo FEF em mineralizar os complexos Fe^{3+} -carboxilatos formados como produtos finais da degradação do corante AR 29. Analisando a Figura 4.17, observa-se que o ácido oxálico atingiu um valor máximo de 70 mg L^{-1} em cerca de 60 min, desaparecendo completamente após 140 min de eletrólise. Essa rápida remoção foi conseguida devido a ação da radiação UV, uma vez que os complexos Fe^{3+} -oxalato são dificilmente mineralizados pela ação dos radicais $\cdot\text{OH}$.

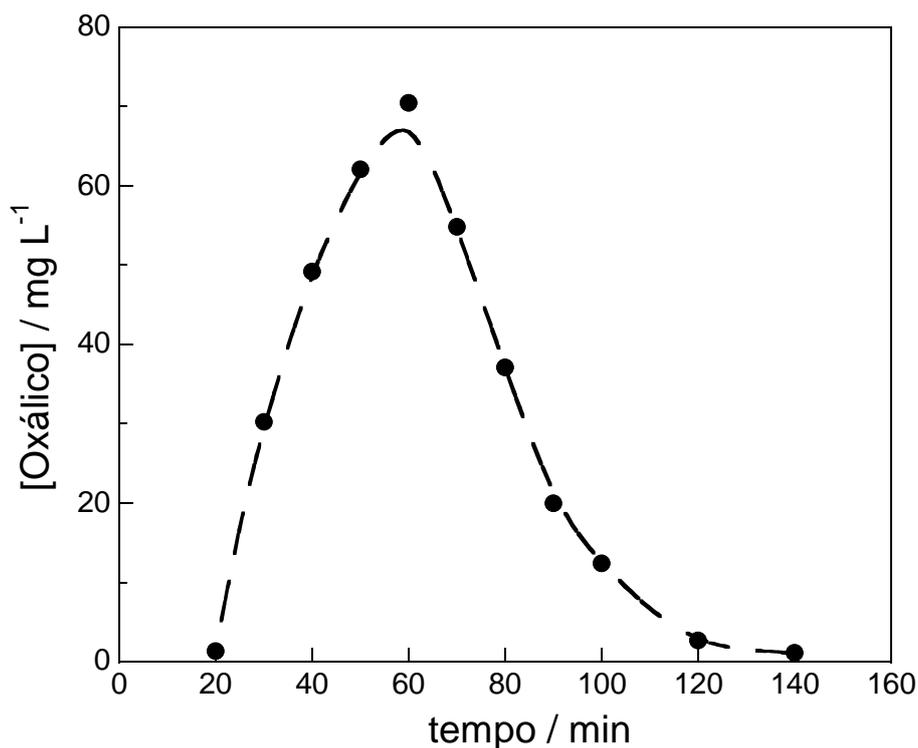


FIGURA 4.17 – Evolução do ácido oxálico detectado por cromatografia líquida de fase reversa vs. tempo de eletrólise, via processo de FEF, de 300 mL de solução do corante AR 29 244 mg L^{-1} , Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e Fe^{2+} $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 3,0) a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, empregando-se corrente de 300 mA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como claramente mostrado nas Figuras 4.18 e 4.19, os demais ácidos carboxílicos identificados e quantificados foram gerados em concentrações muito menores que a do ácido oxálico, o que facilitou a completa mineralização desses ácidos. Observando a Figura 4.18, constata-se que os ácidos malônico, tartárico e tartrônico atingiram concentrações máximas de cerca de 9,0 mg L⁻¹, sendo que o ácido tartrônico foi mais dificilmente mineralizado, persistindo por cerca de 200 min. Comportamento similar a este ácido também foi observado para o ácido oxâmico, apresentado na Figura 4.19, o qual persistiu por cerca de 300 min, embora tenha atingido uma concentração máxima de apenas 2,5 mg L⁻¹ após 100 min de eletrólise. Já o ácido oxalacético foi mineralizado em apenas 100 min, após alcançar uma concentração máxima de 2,9 mg L⁻¹. Finalmente, o ácido fumárico, embora em concentração muito pequena (0,4 mg L⁻¹), persistiu em solução por 3 h, indicando que é dificilmente mineralizado pela ação dos radicais [•]OH, como o ácido oxálico.

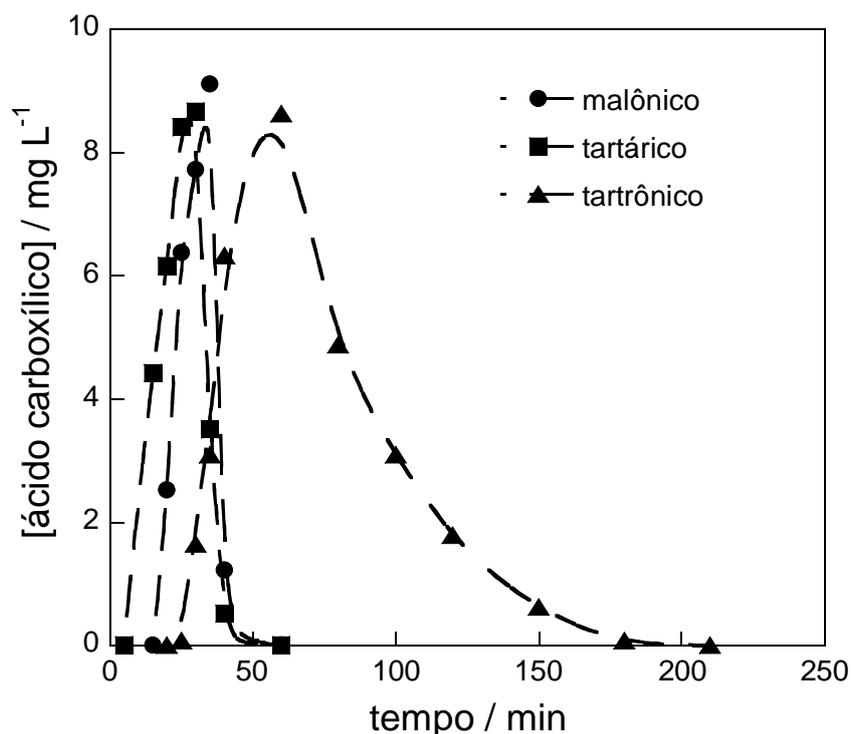


FIGURA 4.18 – Evolução de ácidos carboxílicos detectados por cromatografia líquida por exclusão iônica vs. tempo de eletrólise, via processo de FEF, de 100 mL de solução do corante AR 29 244 mg L⁻¹, Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C, empregando-se corrente de 300 mA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

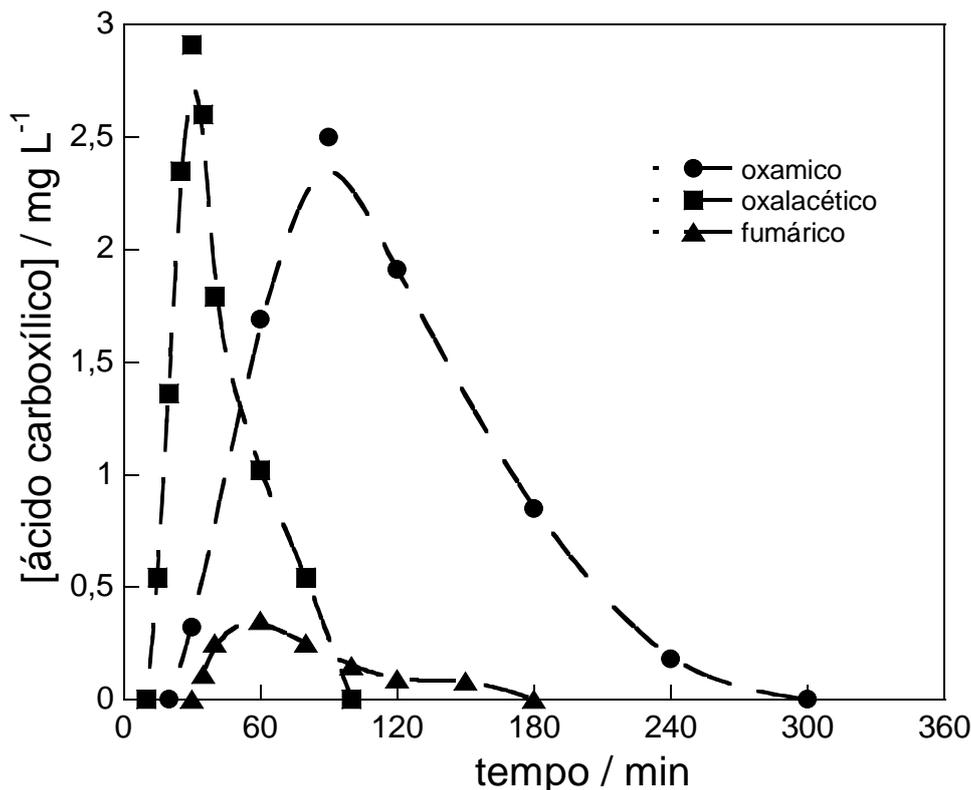


FIGURA 4.19 – Evolução de ácidos carboxílicos detectados por cromatografia líquida por exclusão iônica vs. tempo de eletrólise, via processo de FEF, de 100 mL de solução do corante AR 29 244 mg L⁻¹, Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C, empregando-se corrente de 300 mA.

Íons inorgânicos também foram gerados como produtos finais da degradação do corante AR 29 ($M = 468,37 \text{ g mol}^{-1}$), já que possui 2 átomos de nitrogênio em sua estrutura. Como a concentração inicial do corante AR 29 foi de 244 mg L⁻¹, é de se esperar que sua mineralização seja acompanhada por uma perda do nitrogênio inicial de 14,6 mg L⁻¹ na forma de íons amônio e nitrato. A Figura 4.20 ilustra a evolução da concentração dos íons NH₄⁺ e NO₃⁻ detectados e quantificados por cromatografia líquida de troca iônica, durante a degradação, via processo FEF, da solução do corante AR 29. Conforme se observa nessa figura, tanto a concentração de íons NH₄⁺ quanto a de íons NO₃⁻ acumulou continuamente, atingindo valores constantes após 240 min de eletrólise. A concentração final de íons NO₃⁻ alcançou aproximadamente 11 mg L⁻¹, enquanto que a de íons NH₄⁺ cerca de 4,6 mg L⁻¹, correspondendo juntos a 42% de conversão do nitrogênio inicial nestes íons inorgânicos. Estes resultados sugerem que parte do nitrogênio inicial foi

RESULTADOS E DISCUSSÃO

perdida como espécies nitrogenadas voláteis, tais como espécies NO_x (ISARAIN-CHÁVEZ *et al.*, 2010). Ademais, espécies inorgânicas nitrogenadas extremamente refratárias e não identificadas poderiam estar presente no teor de COT remanescente (2 mg L^{-1}) na solução final (vide Figura 4.13).

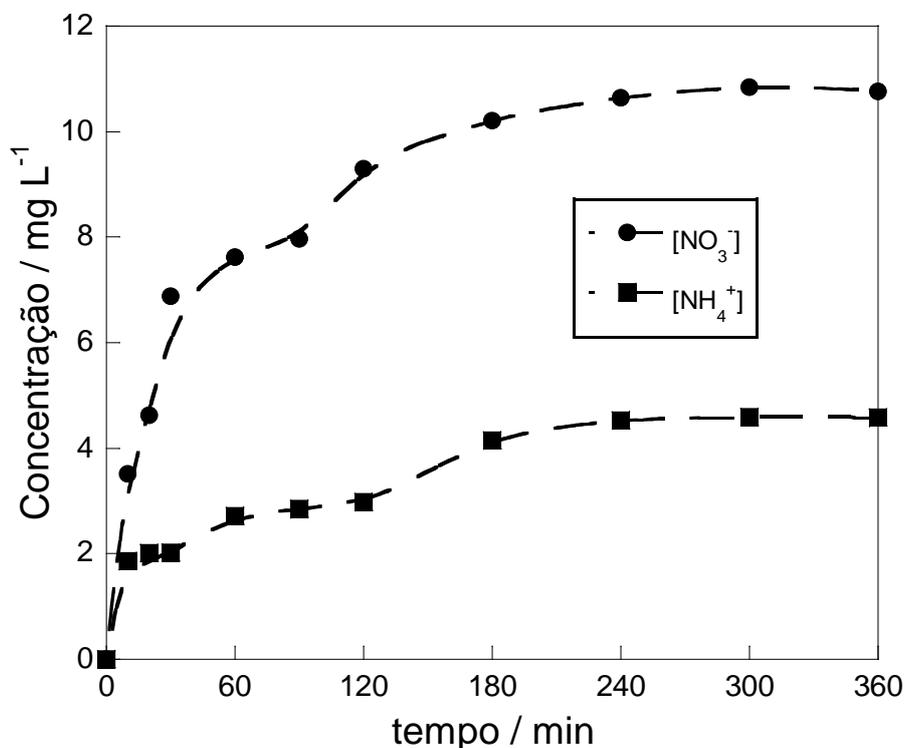


FIGURA 4.20 – Evolução da concentração de íons (●) nitrato (NO_3^-) e (■) amônio (NH_4^+) detectados por HPLC de troca iônica vs. tempo de eletrólise, via processo de FEF, de 100 mL de solução do corante AR 29 244 mg L^{-1} , Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e Fe^{2+} $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 3,0) a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, empregando-se corrente de 300 mA.

4.1.3.5. SEQUÊNCIA DE REAÇÃO PROPOSTA PARA A DEGRADAÇÃO DO CORANTE AR 29

A partir da identificação e quantificação dos produtos de oxidação do corante AR 29, via processo FEF, foi proposta uma possível sequência de reação para a degradação deste corante, que está ilustrada na Figura 4.21. Observando esta figura, constata-se que apenas um intermediário aromático foi identificado, o que limitou a proposta de uma rota de degradação mais elucidativa. Entretanto, foram identificados inúmeros ácidos carboxílicos, além de íons inorgânicos gerados como produtos finais da degradação do corante AR 29.

Inicialmente, a sequência de reação considera que a degradação do corante AR 29 se inicia pela ação dos radicais $\cdot\text{OH}$ gerados principalmente pela reação de Fenton (eq. 2.11) e em menor proporção pela reação foto-Fenton (eq. 2.16) e fotólise do peróxido de hidrogênio (eq. 2.17) sob ação da radiação UV. Adicionalmente, os radicais $\cdot\text{OH}$ adsorvidos na superfície do anodo de DDB também contribuem, ainda que de forma menos significativa para a oxidação do corante. Em seguida, os produtos aromáticos gerados da oxidação do corante AR 29 são também oxidados pela ação dos radicais $\cdot\text{OH}$ presentes no interior da solução e na superfície do anodo empregado, gerando os ácidos carboxílicos. Esses, por sua vez, são removidos, sob a ação da radiação UV, pela fotólise de seus complexos formados com os íons Fe^{3+} presentes em solução. Embora todos os ácidos carboxílicos formem complexos Fe^{3+} -carboxilatos, sendo portanto desta fotolisados, apenas os complexos dos ácidos oxálico e oxâmico são apresentados.

A partir da Figura 4.21, observa-se que os compostos aromáticos, dentre os quais a tetrahidroxi-*p*-benzoquinona, geram, pela ação dos radicais $\cdot\text{OH}$, os seguintes ácidos carboxílicos: malônico, tartárico, tartrônico, oxalacético e fumárico. Estes ácidos formam complexos com os íons Fe^{3+} , sendo em seguida fotolisados ao ácido oxálico. Este por sua vez também forma o complexo Fe^{3+} -oxalato, sendo então oxidado/fotolisado a CO_2 pela ação da radiação UV. Além disso, oxidações paralelas de compostos aromáticos não identificados e tendo em suas estruturas átomos de nitrogênio formam, após ação dos radicais $\cdot\text{OH}$, o ácido oxâmico, o qual leva a formação de complexos Fe^{3+} -oxamato. Estes, por sua vez,

RESULTADOS E DISCUSSÃO

também são fotodescarboxilados e levados, finalmente, à completa conversão a CO_2 e a íons nitrato e amônio.

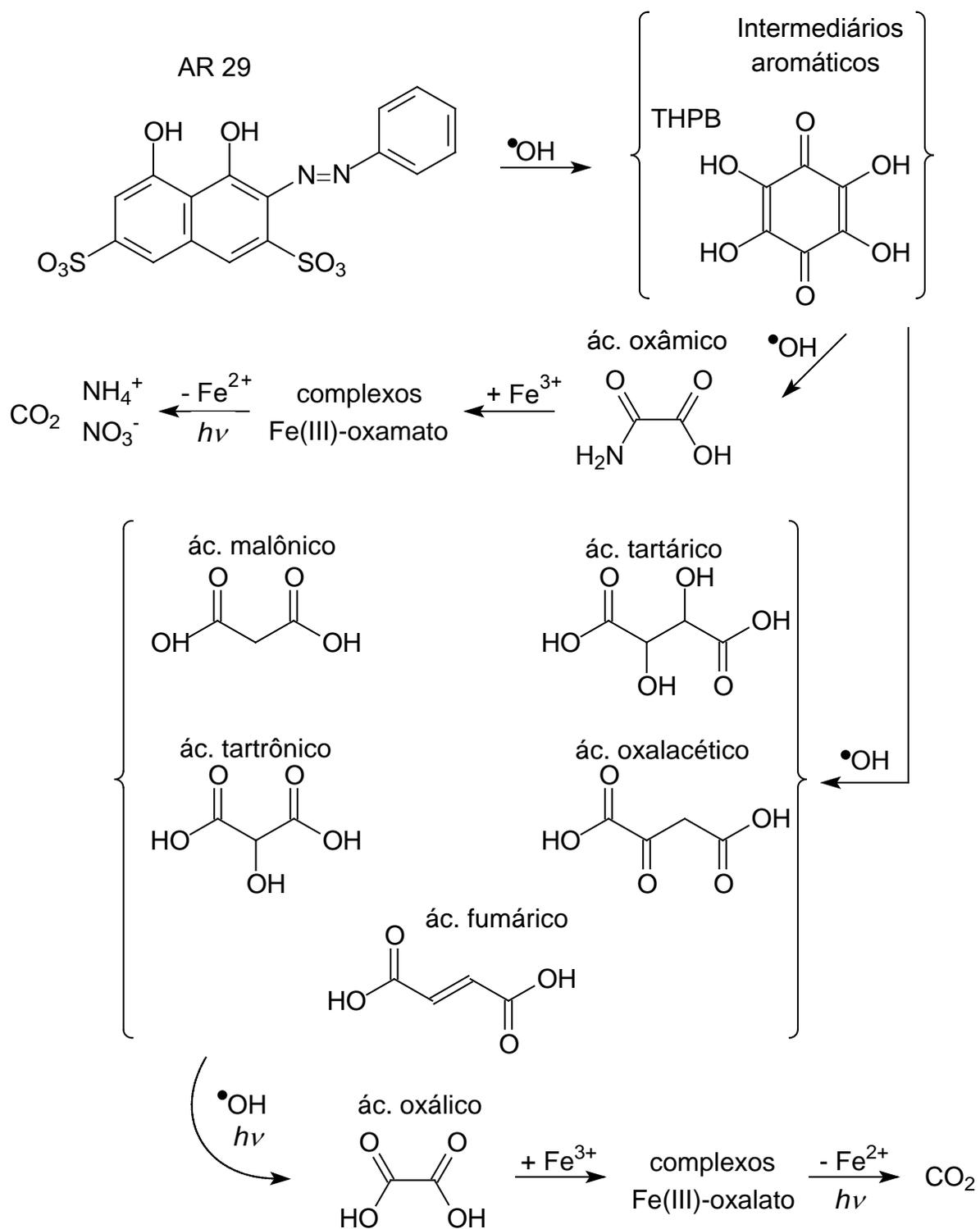


FIGURA 4.21 – Sequencia de reação proposta para a degradação do corante AR 29 via processo FEF. THPB: tetrahidroxi-*p*-benzoquinona.

4.1.4. DEGRADAÇÃO COMPARATIVA DOS ÁCIDOS OXÁLICO E OXÂMICO EMPREGANDO OXIDAÇÃO ANÓDICA E PROCESSOS EF E FEF

Com a finalidade de comprovar a maior eficiência do processo FEF frente aos processos EF e oxidação anódica, a mineralização dos ácidos oxálico e oxâmico foram estudadas, visto que estão entre os ácidos carboxílicos mais dificilmente mineralizados. Para isso, foi empregado anodo de DDB e conjunto com catodo de aço inoxidável AISI 304 (oxidação anódica) e de difusão de ar (processos EF e FEF) em 100 mL de solução contendo o corante AR 29 244 mg L⁻¹, Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C e aplicando-se uma corrente de 100 mA; no caso dos processos EF e FEF foi utilizada uma concentração inicial de íons Fe²⁺ de 0,2 mmol L⁻¹. Analisando os resultados apresentados nas Figuras 4.22 e 4.23, nota-se um comportamento similar para os ácidos oxálico e oxâmico. Para estes dois ácidos o processo de oxidação anódica se mostra menos eficiente, enquanto que o processo FEF se mostrou mais eficaz em degrada-los. Estes resultados indicam que o processo de oxidação anódica é ineficiente na degradação dos complexos Fe³⁺-carboxilatos formados durante o processo. Ademais, embora o processo EF se mostre mais eficiente em comparação ao de oxidação anódica, os ácidos oxálico e oxâmico são mais lentamente destruídos em comparação com o processo FEF. Isso evidencia que a radiação UV é eficiente na fotólise de complexos Fe³⁺-oxalato e Fe³⁺-oxamato formados e que os radicais [•]OH presentes em solução (provenientes da reação Fenton) são pouco eficientes na oxidação destes complexos.

Finalmente, a Figura 4.22 mostra que o processo FEF proporciona a total remoção do ácido oxálico em pouco mais de 2 h, após atingir uma concentração máxima de 70 mg L⁻¹ em 60 min de eletrólise. Este resultado corrobora a afirmação de que a radiação UV tem alta capacidade em fotolisar complexos Fe³⁺-carboxilatos formados como produto de degradação de compostos orgânicos em solução. Apesar das baixas concentrações, nota-se também que o ácido oxâmico não foi totalmente removido quando empregado processo de oxidação anódica. Quando empregados os processos FEF e EF, o total desaparecimento desse ácido levou 5 e 6 h, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

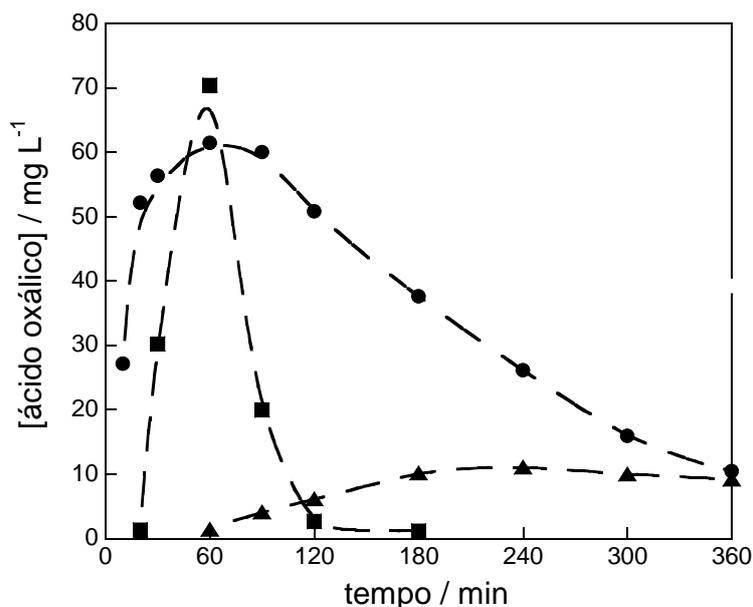


FIGURA 4.22 – Concentração de ácido oxálico determinada por cromatografia líquida de troca iônica vs. tempo de eletrólise para três processos oxidativos, empregando-se anodo de DDB e catodos de aço inoxidável AISI 304 (oxidação anódica) e de difusão de ar (processos EF e FEF) em 100 mL de solução contendo o corante AR 29 244 mg L⁻¹ e Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C e aplicando-se uma corrente de 100 mA: (▲) oxidação anódica (sem o catalisador Fe²⁺); (●) EF com Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ e; (■) FEF com Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ e lâmpada UV de 6 W.

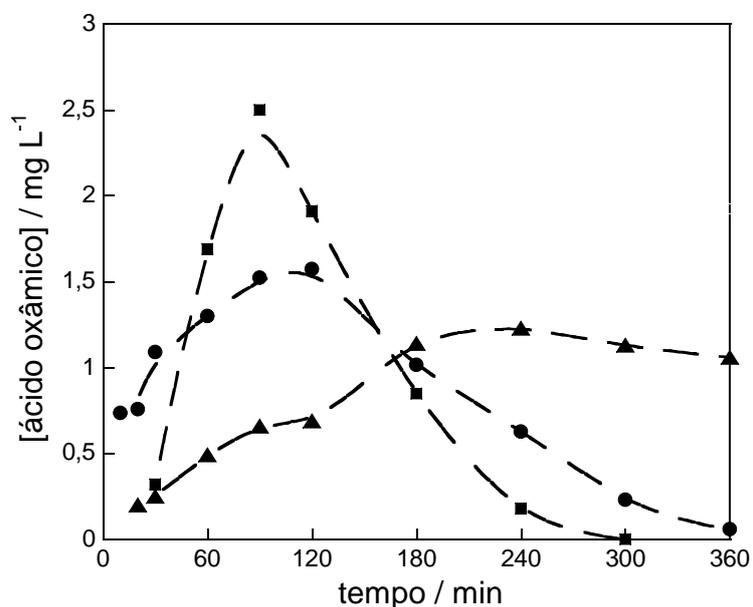


FIGURA 4.23 – Concentração de ácido oxâmico determinada por cromatografia líquida de troca iônica vs. tempo de eletrólise para três processos oxidativos, empregando-se anodo de DDB e catodos de aço inoxidável AISI 304 (oxidação anódica) e de difusão de ar (processos EF e FEF) em 100 mL de solução contendo o corante AR 29 244 mg L⁻¹ e Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (pH 3,0) a 35 °C e aplicando-se uma corrente de 100 mA: (▲) oxidação anódica (sem o catalisador Fe²⁺); (●) EF com Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ e; (■) FEF com Fe²⁺ 0,2 mmol L⁻¹ e lâmpada UV de 6 W.

4.2. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO PARACETAMOL MEDIANTE PROCESSO FEF POR IRRADIAÇÃO SOLAR

A seguir são apresentados os resultados obtidos para a degradação do fármaco paracetamol, empregando-se o processo fotoeletro-Fenton por irradiação solar (FEFS) e a planta piloto de fluxo com capacidade de 10 L, tendo como eletrólito suporte Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Ademais, a concentração inicial do paracetamol empregada foi sempre igual a 157 mg L^{-1} (equivalente a 100 mg L^{-1} em COT), sendo que a planta piloto de fluxo operou a uma vazão constante de 180 L h^{-1} , com uma intensidade de radiação média fornecida pelo sol igual a 32 W m^{-2} . A célula eletroquímica tipo filtro-prensa, descrita na seção experimental, era constituída por um catodo de difusão de ar e por um anodo de platina, os quais possuíam áreas iguais a $90,2 \text{ cm}^2$. Além disso, todos os experimentos de degradação do paracetamol foram realizados nos meses de maior incidência solar do verão europeu (junho a agosto de 2010) do meio dia até no máximo às 16 h, sendo que durante as primeiras 2 h a intensidade de radiação UV média variou entre $30,3$ e $33,7 \text{ W m}^{-2}$, como demonstrado na última coluna da Tabela 4.1.

Para a otimização das condições experimentais, foram empregados o planejamento fatorial composto central (PCC) e a metodologia de superfície de resposta (MSR) (BRUNS *et al.*, 2006). Para isso, foi investigada a influência das variáveis corrente, concentração inicial de catalisador Fe^{2+} e pH da solução no processo de degradação do paracetamol, tendo como respostas observadas a eficiência de corrente de mineralização (ECM), o consumo energético (CE) e a remoção do carbono orgânico total (COT). Finalmente, para as condições consideradas ótimas, foi realizado o estudo cinético de degradação/desaparecimento do paracetamol e a identificação e quantificação dos produtos gerados ao longo do processo de degradação do paracetamol. Como mencionado anteriormente, os intervalos de estudo para as variáveis corrente, concentração de íons Fe^{2+} e pH foram: $3,5$ – $8,5 \text{ A}$; $0,33$ – $1,17 \text{ mmol L}^{-1}$ e $1,38$ – $4,36$, respectivamente. Esses valores são apresentados na Tabela 4.1, onde X_1 , X_2 e X_3 representam os valores reais de corrente, concentração de íons Fe^{2+} e pH, enquanto que x_1 , x_2 e x_3 seus valores codificados, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

TABELA 4.1 – Valores reais e codificados para o planejamento fatorial composto central (PCC) usado na análise de superfícies de resposta para a degradação, via processo FEFS, de soluções de paracetamol 157 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ a 35 °C, empregando-se uma planta piloto de fluxo 10 L de capacidade acoplada a um fotorreator solar. As respostas correspondentes à remoção de carbono orgânico total residual (COT₁₂₀), consumo energético por massa de COT (CE₁₂₀) e eficiência de corrente de mineralização (ECM₁₂₀) foram obtidas em 120 min de eletrólise. A última coluna fornece a intensidade da radiação UV média do sol durante cada experimento.

Exp.	Valores codificados			Valores reais			Respostas			Intensidade UV W m ⁻²
	x ₁	x ₂	x ₃	X ₁ ^a	X ₂ ^b	X ₃ ^c	COT ₁₂₀ mg L ⁻¹	CE ₁₂₀ kW h kg ⁻¹ COT	ECM ₁₂₀ %	
1	-1	-1	-1	4,5	0,50	2,00	25,2	84,5	78,9	32,1
2	1	-1	-1	7,5	0,50	2,00	20,7	156,8	50,2	30,3
3	-1	1	-1	4,5	1,00	2,00	78,7	247,2	22,5	31,4
4	1	1	-1	7,5	1,00	2,00	60,5	268,7	25,0	30,7
5	-1	-1	1	4,5	0,50	4,00	30,1	92,6	73,7	33,7
6	1	-1	1	7,5	0,50	4,00	27,1	196,0	46,1	31,8
7	-1	1	1	4,5	1,00	4,00	33,6	86,0	70,0	31,5
8	1	1	1	7,5	1,00	4,00	53,5	273,6	29,4	32,1
9	-1,68	0	0	3,5	0,75	3,00	40,9	46,3	80,1	32,8
10	+1,68	0	0	8,5	0,75	3,00	20,8	212,6	44,2	32,4
11	0	-1,68	0	6,0	0,33	3,00	24,0	113,7	60,1	30,8
12	0	+1,68	0	6,0	1,17	3,00	60,1	194,5	31,6	31,0
13	0	0	-1,68	6,0	0,75	1,32	36,0	136,3	50,6	30,0
14	0	0	+1,68	6,0	0,75	4,68	55,4	217,2	35,3	30,2
15	0	0	0	6,0	0,75	3,00	30,6	138,3	54,9	31,3
16	0	0	0	6,0	0,75	3,00	31,1	138,8	54,5	30,6
17	0	0	0	6,0	0,75	3,00	31,0	137,9	54,6	32,3

Valores reais: ^aX₁ = corrente (A), ^bX₂ = [Fe²⁺] (mmol L⁻¹) e ^cX₃ = pH.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 4.1 também apresenta, para o PCC, os valores reais e codificados para as três variáveis independentes investigadas, tendo como respostas observadas COT_{120} , ECM_{120} e CE_{120} para 120 min de eletrólise. Este tempo de tratamento foi escolhido para análise das respostas, visto que neste tempo a concentração de COT remanescente atingiu um valor mínimo de aproximadamente 20 mg L^{-1} (80% de remoção da carga orgânica) para valores de corrente $\geq 7,5 \text{ A}$, indicando que o processo FEFS empregado levou apenas a uma mineralização parcial do fármaco paracetamol. Durante o acompanhamento dos experimentos de degradação da solução deste fármaco, via processo FEFS, foram observadas mudanças na coloração da solução, a qual se apresentava inicialmente incolor, mudando consecutivamente para amarelo, laranja-marrom e amarelo claro, se tornando novamente incolor entre 60 e 90 min, dependendo das condições experimentais empregadas. As colorações alcançadas no início das eletrólises podem ser atribuídas à formação de compostos aromáticos gerados como intermediários da degradação do fármaco paracetamol, os quais são em seguida removidos pelo ataque dos radicais $\cdot\text{OH}$ presentes no interior da solução. Isto está de acordo com a gradual remoção de COT observada em todos os experimentos realizados. Também foi observada uma pequena redução nos valores de pH (entre 0,2 e 1,0 unidades de pH) das soluções, para todos os experimentos realizados, devido provavelmente à formação de derivados ácidos, tais como ácidos carboxílicos. Portanto, o valor do pH das soluções foi continuamente mantido constante pela adição de pequenos volumes de solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Para todos os experimentos realizados, não foi observada nenhuma formação de precipitados de espécies de ferro em solução.

4.2.1. EFEITO DAS VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS

A Tabela 4.1 revela uma grande influência das variáveis experimentais corrente, concentração inicial do catalisador Fe^{2+} e pH nas respostas observadas para 120 min de eletrólise de soluções de paracetamol, empregando-se o processo FEFS. Ademais, os experimentos de 15 a 17 (realizados em réplica no ponto central: corrente de $6,0 \text{ A}$, concentração de Fe^{2+} de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$ e pH 3,0)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

apresentaram um erro menor do que 1% para o PCC, indicando que os erros puros dos ensaios realizados são negligenciáveis. Como mencionado na seção experimental, os dados obtidos dos experimentos de 1 a 17 foram utilizados para construir modelos matemáticos, baseado no método dos mínimos quadrados (equação 3.12), originando as seguintes equações para o COT_{120} , CE_{120} e ECM_{120} :

$$COT_{120} = 30,82 - 2,90x_1 + 13,45x_2 + 4,19x_2^2 + 5,48x_3^2 + 1,14x_1x_2 + 4,95x_1x_3 - 7,95x_2x_3 \quad (4.2)$$

$$CE_{120} = 137,00 + 48,66x_1 + 35,25x_2 + 1,97x_3 + 1,60x_1^2 + 10,30x_2^2 + 18,31x_3^2 + 4,19x_1x_2 + 24,64x_1x_3 - 25,50x_2x_3 \quad (4.3)$$

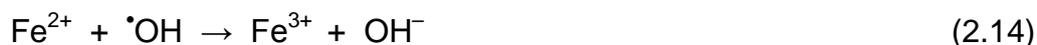
$$ECM_{120} = 54,70 - 11,30x_1 - 11,00x_2 + 1,24x_3 + 2,52x_1^2 - 3,24x_2^2 - 4,27x_3^2 + 2,28x_1x_2 - 5,25x_1x_3 + 7,65x_2x_3 \quad (4.4)$$

onde somente os coeficientes estatisticamente significativos no nível de confiança de 95% foram considerados e x_1 , x_2 e x_3 são as variáveis codificadas relacionadas à corrente, concentração de Fe^{2+} e pH, respectivamente.

As Figuras 4.24a e b apresentam as superfícies de respostas geradas pela equação (4.2) para COT_{120} em função da concentração de Fe^{2+} e da corrente e do pH e da corrente, respectivamente. Conforme pode ser observado nestas figuras, o aumento na corrente empregada causou uma maior remoção de COT, obtendo-se um valor mínimo próximo de 20 mg L^{-1} para valores de corrente $\geq 7,5 \text{ A}$. Este comportamento observado não era esperado, visto que maiores valores de corrente levam a uma produção maior de H_2O_2 no catodo de difusão de ar, conforme equação 2.8 (BRILLAS *et al.*, 2009; FLOX *et al.*, 2007), aumentando conseqüentemente a produção de radicais $\cdot OH$ pela reação de Fenton (equação 2.11) e acelerando a oxidação das espécies orgânicas presentes na solução. Isso se deve, além da maior geração de H_2O_2 no catodo de difusão de ar, ao favorecimento da regeneração de íons Fe^{2+} também na superfície do catodo. Entretanto, produtos muito recalcitrantes são formados durante a degradação do fármaco paracetamol, permanecendo em solução visto que não podem ser destruídos pelos radicais $\cdot OH$ ou mesmo fotolisados sob a ação da radiação UV fornecida pelos raios solares e

RESULTADOS E DISCUSSÃO

justificando os valores próximos a 20 mg L⁻¹ de COT remanescentes. A Figura 4.24a também evidencia uma forte redução nos valores de COT quando a concentração de Fe²⁺ empregada inicialmente diminuiu de 1,17 para 0,50 mmol L⁻¹; para o intervalo de concentração de Fe²⁺ de 0,50 a 0,33 mmol L⁻¹, os valores de COT não variaram muito. A queda do poder de oxidação do processo FEFS para concentrações de Fe²⁺ maiores do que 0,5 mmol L⁻¹ pode estar relacionada a uma gradual perda de radicais [•]OH, em função do ataque dos íons Fe²⁺ em excesso ao radical [•]OH, conforme a equação 2.14 (SUN & PIGNATELLO, 1993):



A superfície de resposta apresentada na Figura 4.24b, tendo os valores de COT residual em função do pH e da corrente, apresentou um mínimo diagonal desde a região de pH 3,8 e corrente de 3,5 A até a região de pH 2,3 e corrente de 8,5 A, cruzando o ponto de pH 3,0 e corrente de aproximadamente 5,0 A. Esse resultado indica que a região de pH próximo a 3,0 é a ótima para a realização de processos FEFS, o que está de acordo com o reportado pela literatura para a reação de Fenton (SUN & PIGNATELLO, 1993) e corrobora a afirmação de que os compostos orgânicos são principalmente destruídos pelos radicais [•]OH formados por esta reação. Já para valores de pH > 4, os valores de COT aumentam gradativamente com o aumento da corrente empregada. Esse comportamento anômalo é explicado pela progressiva queda na velocidade da reação de Fenton (eq. 2.11) com o aumento do pH, produzindo menor quantidade de radicais [•]OH, que são ainda mais rapidamente consumidos pela maior quantidade de H₂O₂ gerado no catodo de difusão de ar, em função do aumento da corrente, levando à formação dos radicais HO₂[•] fracamente oxidantes, conforme a equação (BRILLAS *et al.*, 2009; SUN & PIGNATELLO, 1993; MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS, 2009):



RESULTADOS E DISCUSSÃO

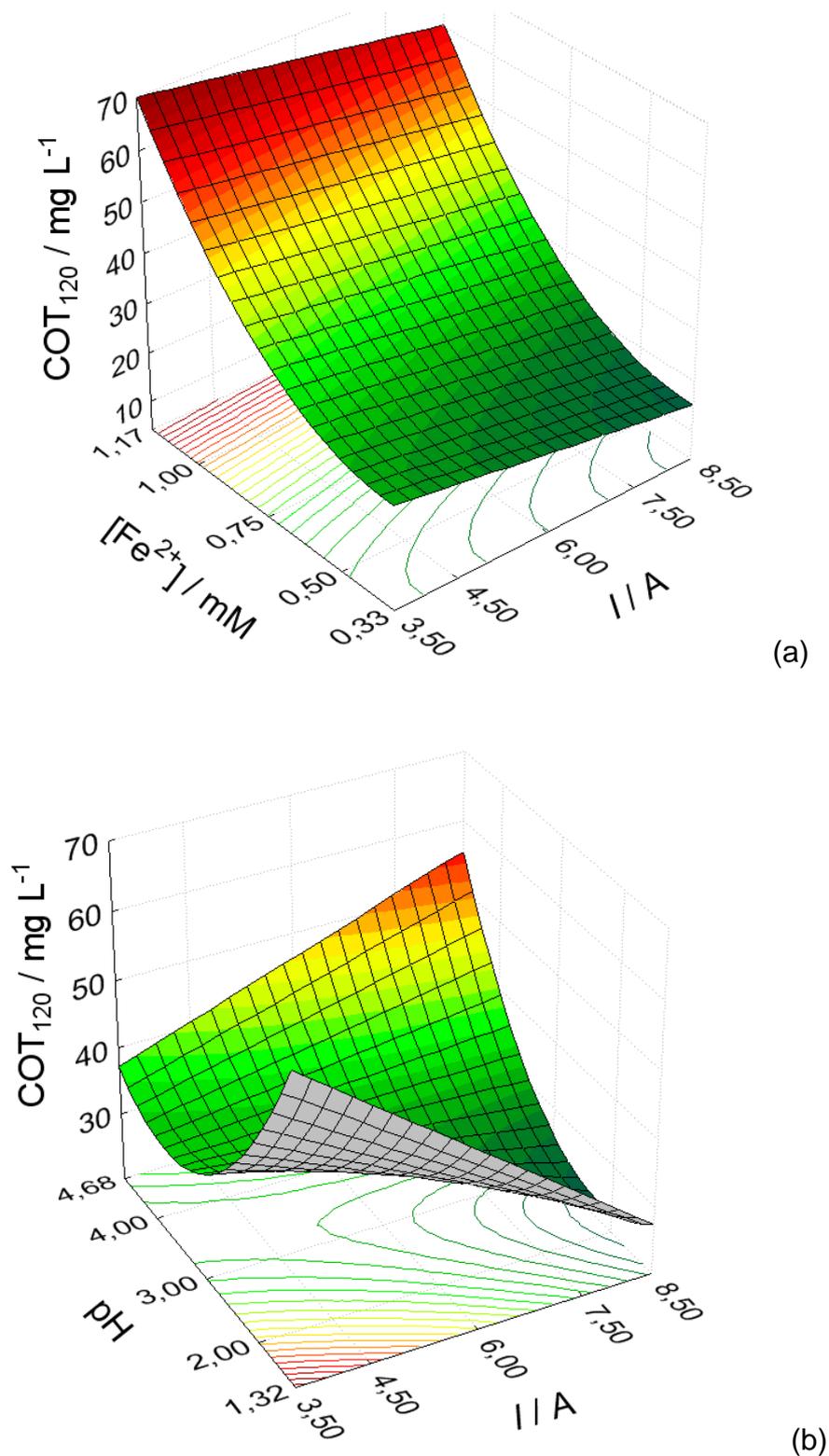


FIGURA 4.24 – Superfícies de resposta geradas a partir da equação (4.2) para: (a) COT₁₂₀ vs. concentração de Fe²⁺ e corrente e (b) COT₁₂₀ vs. pH e corrente, após 120 min de degradação, via processo FEFS, de soluções de paracetamol 157 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ a 35 °C; dados na Tabela 4.1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A superfície de resposta da Figura 4.25a ilustra os valores de CE_{120} em função da concentração de Fe^{2+} e corrente, onde se observa que um aumento nos valores de CE_{120} com o aumento da concentração de Fe^{2+} de 0,33 para 1,17 mmol L^{-1} e da corrente de 3,5 para 8,5 A. Nesta superfície são encontrados valores de custo energéticos aceitáveis e menores do que 100 kW h kg^{-1} COT para valores de concentrações de Fe^{2+} e corrente de até 0,75 mmol L^{-1} e 5 A, respectivamente. Para os valores de CE_{120} em função do pH e da concentração de Fe^{2+} (Figura 4.25b), observa-se a existência de um mínimo, que aumenta diagonalmente de 75 kW h kg^{-1} COT em pH 2,5 e $[Fe^{2+}]$ de mmol L^{-1} para 220 kW h kg^{-1} COT em pH 3,6 e $[Fe^{2+}]$ de 1,17 mmol L^{-1} , indicando um efeito sinérgico (interação positiva) entre as variáveis pH e concentração de Fe^{2+} . Ainda na Figura 4.25b, também pode ser observada uma região de mínimo bem definida para valores de CE_{120} próximo a 80 kW h kg^{-1} COT nos seguintes intervalos de pH e concentração de Fe^{2+} de 2,5–3,0 e 0,33–0,50 mmol L^{-1} , respectivamente.

Em contraste, a Figura 4.26a apresenta uma progressiva queda dos valores de ECM_{120} com o aumento da corrente de 3,5 A para 8,5 A, em todo intervalo de pH estudado, porém com um valor máximo em pH próximo a 3,0. A partir da Figura 4.26b, valores de ECM_{120} máximos e próximos a 70% são obtidos para valores de pH entre 2,0 e 3,0 e de concentração de Fe^{2+} entre 0,33 e 0,50 mmol L^{-1} . Uma queda nos valores de ECM_{120} para valores de $pH \leq 2,0$ também pode ser observada na Figura 4.26b, causada provavelmente pelo aumento da instabilidade do H_2O_2 em tais valores de pH (BRILLAS *et al.*, 2009) e a conseqüente redução na produção de radicais $\cdot OH$ pela reação de Fenton (eq. 2.11). Nesta região de pH, a influência positiva da diminuição da concentração de Fe^{2+} nos valores de ECM_{120} pode estar associada com a progressiva queda na velocidade da reação entre os íons Fe^{2+} e os radicais $\cdot OH$ (eq. 2.14), aumentando desta forma o ataque dos radicais $\cdot OH$ ao fármaco paracetamol presente na solução submetida à eletrolise.

Enquanto o aumento nos valores de CE_{120} com o aumentos nos valores de corrente é esperado (eq. 3.4) devido a um aumento do potencial de célula, a queda nos valores de ECM_{120} parece, a princípio, contraditória, visto que mais COT é removido devido à produção de maiores quantidades de radicais $\cdot OH$ formados pela reação de Fenton (eq. 2.11). A progressiva queda dos valores de ECM_{120} com o aumento da corrente pode então estar relacionada à aceleração de

RESULTADOS E DISCUSSÃO

reações parasitas, que sequestram radicais $\cdot\text{OH}$, levando a uma relativa diminuição da quantidade de eventos de oxidação do composto orgânico. Dentre as reações parasitas envolvidas, pode-se citar as reações entre os radicais $\cdot\text{OH}$ e o peróxido de hidrogênio (eq. 4.5) e de sua recombinação a H_2O_2 , conforme equação (SUN & PIGNATELLO, 1993):



Outros agentes oxidantes fracos também podem ser gerados durante os processos FEFS como, por exemplo, o H_2O_2 formado na reação de redução de oxigênio gasoso no catodo (eq. 2.8), os radicais heterogêneos $\text{Pt}(\cdot\text{OH})$ produzidos pela reação de oxidação da água no anodo de Pt por meio da equação (4.7) (PANIZZA & CERISOLA, 2009; BRILLAS *et al.*, 2009) e o ozônio obtido a partir da água, conforme equação (4.8) (PANIZZA & CERISOLA, 2009):



Contudo, a ação oxidativa de todas as espécies mencionadas acima é muito pequena quando comparada àquela dos radicais $\cdot\text{OH}$ formados na solução pelas reações de Fenton (eq. 2.11) e foto-Fenton (eq. 2.16). Portanto, essas últimas reações contribuem majoritariamente para a oxidação das espécies orgânicas presentes em solução (PANIZZA & CERISOLA, 2009):

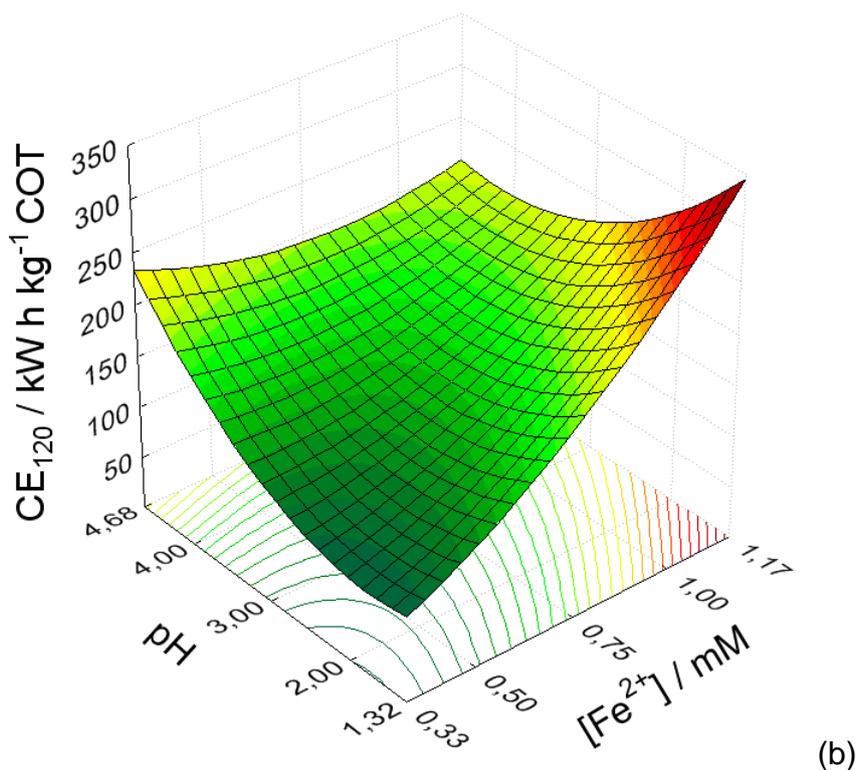
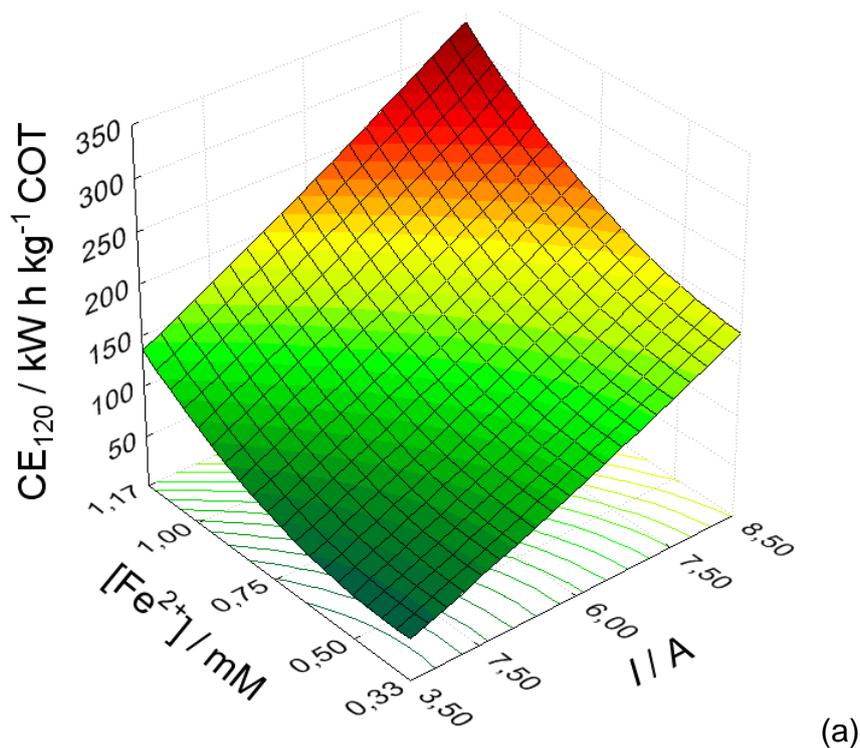


FIGURA 4.25 – Superfícies de resposta geradas a partir da equação (4.3) para: (a) CE_{120} vs. concentração de Fe^{2+} e corrente e (b) CE_{120} vs. pH e concentração de Fe^{2+} , após 120 min de degradação, via processo FEFS, de soluções de paracetamol 157 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a $35 \text{ }^\circ\text{C}$; dados na Tabela 4.1.

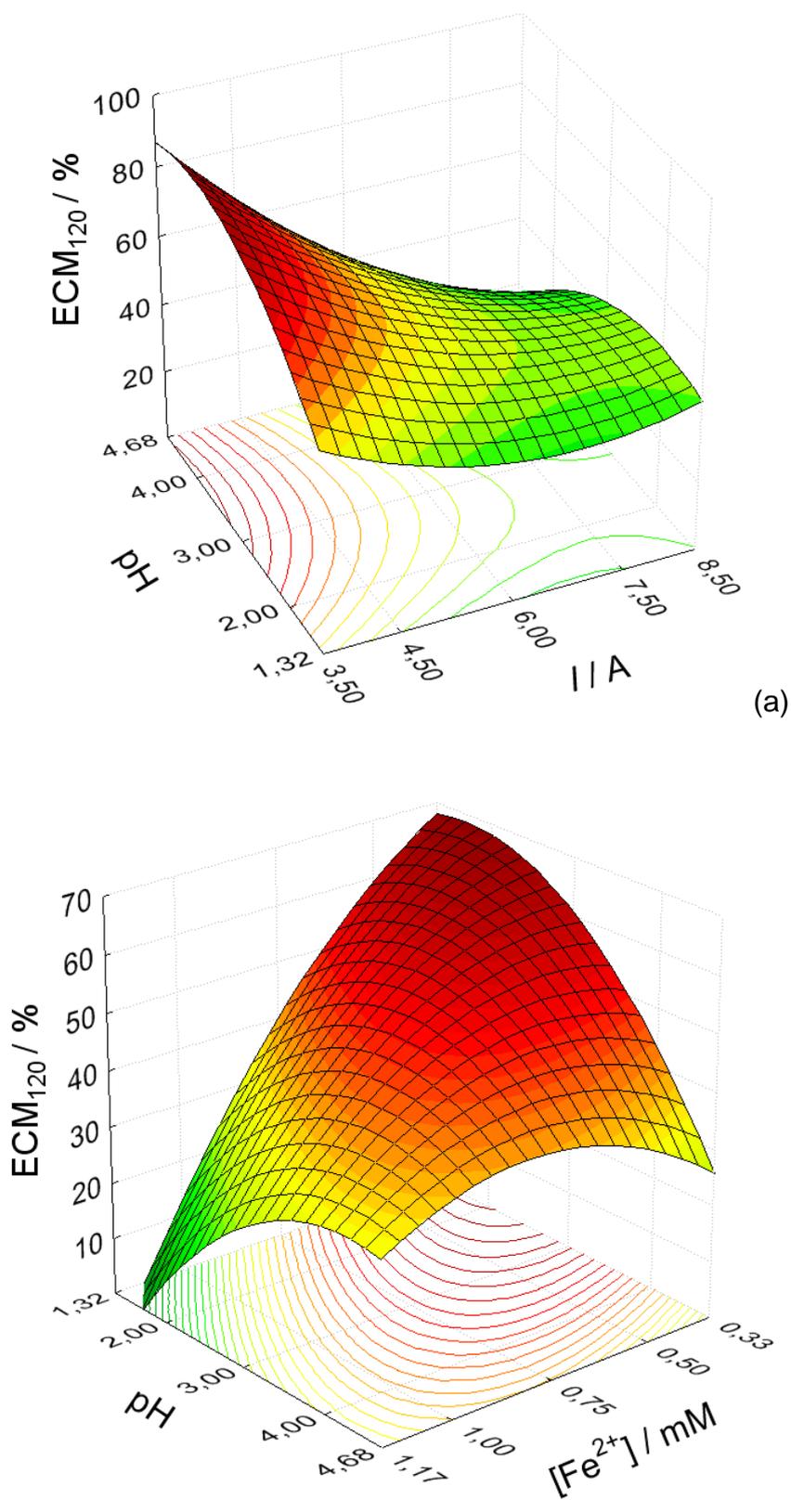


FIGURA 4.26 – Superfícies de resposta geradas a partir da equação (4.4) para: (a) ECM_{120} vs. pH e corrente e (b) ECM_{120} vs. pH e concentração de Fe^{2+} , após 120 min de degradação, via processo FEFS, de soluções de paracetamol 157 mg L^{-1} em $Na_2SO_4\ 0,05\text{ mol L}^{-1}$ a $35\text{ }^{\circ}C$; dados na Tabela 4.1.

4.2.2. VALIDAÇÃO DOS MODELOS QUADRÁTICOS DESENVOLVIDOS

Os modelos matemáticos desenvolvidos e ilustrados na seção anterior podem algumas vezes ser insatisfatórios para descrever os resultados experimentais, sendo desta forma necessária uma avaliação desses modelos com uma metodologia confiável. Para isso, foi empregada a Análise de Variância (ANOVA) para avaliar a qualidade dos modelos, comparando as fontes de variação com o teste F (teste de Fisher). Com auxílio da ANOVA, foi possível determinar quais efeitos eram estatisticamente significativos, além de permitir a avaliação da significância estatística da regressão e da qualidade do ajuste do modelo, no nível de confiança escolhido. Por esta análise, a soma quadrática em torno da média (SQ_T) é definida pela equação:

$$SQ_T = SQ_R + SQ_f \quad (4.9)$$

onde SQ_R é a soma quadrática devida à regressão e SQ_f a soma quadrática residual. Por esta última equação, quanto maior a fração devida à regressão, melhor será o ajuste do modelo desenvolvido, o que pode ser confirmado pelo coeficiente de regressão (R^2) dado pela seguinte relação:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (4.10)$$

O coeficiente de regressão (R^2) é um parâmetro útil para a avaliação da qualidade de ajuste de modelos. O valor máximo possível de R^2 é 1, o que só ocorre se não houver nenhum resíduo. Portanto, quanto mais perto de 1 estiver o valor de R^2 , melhor o ajuste do modelo às respostas observadas. O gráfico de resíduos também dá um indicativo do grau de ajuste do modelo. Uma distribuição aleatória dos resíduos em torno da média indica um bom ajuste (ausência de erros sistemáticos), porém não dispensa um teste estatístico mais rigoroso.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A divisão da soma quadrática de cada fonte de variação pelo seu respectivo número de graus de liberdade fornece a média quadrática (MQ). A razão entre a média quadrática devida à regressão (MQ_R) e a média quadrática devida aos resíduos (MQ_r) foi utilizada para avaliar se o ajuste é significativo, ou seja, se a porção de variabilidade explicada pelo modelo é muito maior que a não explicada. Com auxílio do teste F (teste de Fisher), pode-se avaliar se o ajuste é estatisticamente significativo (no nível de confiança estabelecido), fazendo:

$$F \approx \frac{MQ_R}{MQ_r} \quad (4.11)$$

Quando $F > (F_{v_R, v_r})_{\text{tabelado}}$, o modelo é estatisticamente significativo (BOX & WETZ, 1973), onde v_R e v_r são os graus de liberdade de MQ_R e MQ_r , respectivamente. Entretanto, o teste F é válido desde que haja uma distribuição normal dos resíduos, ou seja, com ausência de erros sistemáticos (BRUNS *et al.*, 2006). O teste F também foi utilizado para avaliar se os modelos se ajustaram bem ou não. A soma quadrática residual (SQ_{res}) é definida pela equação:

$$SQ_{\text{res}} = SQ_{\text{ep}} + SQ_{\text{faj}} \quad (4.12)$$

onde SQ_{ep} e SQ_{faj} são as somas quadráticas devido ao erro puro e à falta de ajuste, respectivamente. Dividindo essas somas quadráticas pelos seus respectivos graus de liberdade, obtêm-se as médias quadráticas devida à falta de ajuste (MQ_{faj}) e ao erro puro (MQ_{ep}), respectivamente. Então, fazendo a razão dessas duas últimas somas quadráticas, obtém-se:

$$F \approx \frac{MQ_{\text{faj}}}{MQ_{\text{ep}}} \quad (4.13)$$

Quando $F < (F_{v_{\text{faj}}, v_{\text{ep}}})_{\text{tabelado}}$, não há indício de falta de ajuste do modelo (no nível de confiança estabelecido), onde v_{faj} e v_{ep} são, aqui, os números de graus de liberdade de MQ_{faj} e MQ_{ep} , respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Entretanto, para se avaliar individualmente a significância de cada um dos coeficientes (parâmetros) dos modelos desenvolvidos, foi empregado o teste t (distribuição de Student). Para isto, o valor de t calculado (t_{cal}) pela equação (4.14) (RUOTOLO, 2003) é então comparado ao valor de t tabelado (t_{tab}); quando $t_{\text{cal}} > t_{\text{tab}}$, o coeficiente é considerado estatisticamente significativo. Neste caso, o nível de confiança estabelecido foi de 95 %.

$$t_{\text{cal}} = \frac{b_i}{\text{erro padrão de } b_i} \quad (4.14)$$

onde b_i se refere a um dado coeficiente para o modelo desenvolvido.

Para os três modelos desenvolvidos, foi então empregado o teste F , encontrando-se valores de F (calculado pela eq. 4.12) maiores do que o valor de $(F_{VR, Vr})_{\text{tabelado}}$, indicando que as regressões desenvolvidas foram estatisticamente significativas, no nível de confiança de 95%. Os resultados do teste F para os modelos são apresentados na Tabela 4.2. Os valores do coeficiente de regressão (R^2), também apresentados na mesma Tabela 4.2, resultaram próximos à unidade, confirmando que os modelos quadráticos estão bem ajustados às respostas observadas. Em seguida, também foi aplicado o teste F , a fim de avaliar o ajuste dos modelos quadráticos desenvolvidos. Para os três modelos, os valores de F (calculado pela eq. 4.13) foram menores do que o valor de $(F_{Vfaj, Vep})_{\text{tabelado}}$, indicando que os mesmos não apresentaram evidência de falta de ajuste, no nível de confiança de 95%. Estes resultados também estão apresentados na Tabela 4.2.

Como mencionado acima, uma distribuição aleatória dos resíduos em torno da média também é um forte indício de que os modelos não apresentam falta de ajuste, ou seja, ausência de erros sistemáticos. Portanto, está ilustrado na Figura 4.27a o gráfico de resíduos para o modelo desenvolvido para a remoção de COT em 120 min de eletrólise (COT_{120}). Analisando este gráfico de resíduos, observa-se ausência de erros sistemáticos, ou seja, os resíduos se distribuem aleatoriamente em torno da média, confirmando que o modelo não apresenta falta de ajuste. Adicionalmente, na Figura 4.27b está apresentado o gráfico dos valores de COT_{120} previstos (calculados pela eq. 4.2) em função dos valores de COT_{120} observados, de onde se observa uma boa correlação linear, com um coeficiente de correlação (R^2)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

igual a 0,916. Resultados similares foram obtidos para os modelos desenvolvidos para os valores de CE_{120} e ECM_{120} e, portanto, seus respectivos gráficos residuais e de valores previstos vs. valores observados não foram apresentados aqui.

Destas considerações, o efeito das variáveis experimentais no processo de degradação do fármaco paracetamol, via processo FEFS, pode ser perfeitamente avaliado com auxílio das superfícies de respostas geradas em um nível de confiança estatisticamente aceitável.

TABELA 4.2 – Valores dos parâmetros utilizados na avaliação dos modelos quadráticos desenvolvidos; resultados obtidos em nível de confiança de 95%.

	COT_{120}	CE_{120}	ECM_{120}	$(F_{VR, Vr})_{\text{tabelado}}$
$(MQ_R/MQ_r)^a$	4,03	5,14	4,06	3,293
$(MQ_{faj}/MQ_{ep})^b$	2,26	10,44	16,29	19,29
R^2	0,916	0,869	0,880	—

^a $F_{9,7}$ (regressão/residual) e ^b $F_{5,2}$ (falta de ajuste/erro puro).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

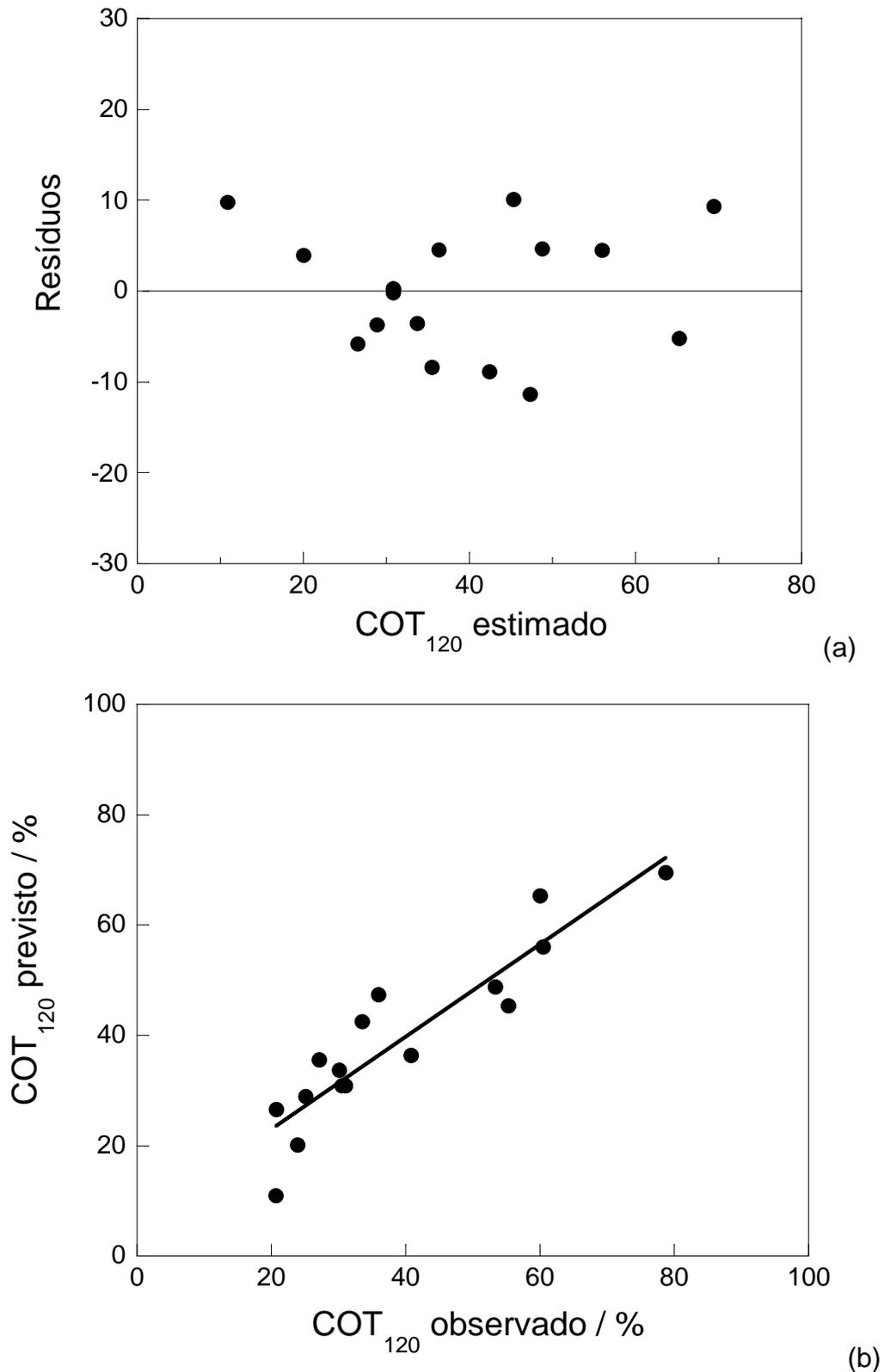


FIGURA 4.27 – (a) Gráfico de resíduos vs. valores estimados e (b) Gráfico dos valores de COT₁₂₀ residual previstos vs. valores de COT₁₂₀ observados para o modelo quadrático desenvolvido para a remoção do COT₁₂₀. Resíduo = valor observado – valor estimado.

4.2.3. OTIMIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO PARACETAMOL VIA PROCESSO FEFS

A metodologia de superfície de resposta permitiu estabelecer as condições ótimas para a degradação, via processo FEFS, de soluções de paracetamol 157 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, empregando-se uma planta piloto de fluxo 10 L de capacidade acoplada a um fotorreator solar. Então, a partir das superfícies de resposta, foi analisada a obtenção do menor valor possível de COT_{120} remanescente, aplicando-se o menor valor de corrente elétrica aplicada com a obtenção, simultânea, de valores mínimos de CE_{120} e máximos de ECM_{120} . Esta análise, levando em consideração as interações de todas as variáveis, indicou claramente que o pH ótimo é próximo de 3. Para este valor de pH, a aplicação de uma corrente de $5,0 \text{ A}$ e a utilização de uma concentração inicial de Fe^{2+} entre $0,33$ e $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$ leva à obtenção, simultânea, das condições de valores mínimos de CE_{120} e máximos de ECM_{120} . Baseado nesta análise, os valores ótimos selecionados para as variáveis pH, corrente e concentração inicial de Fe^{2+} foram $3,0$, $5,0 \text{ A}$ e $0,40 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente. Este último valor de concentração inicial do catalisador Fe^{2+} corresponde ao valor médio do intervalo de $0,33\text{--}0,50 \text{ mmol L}^{-1}$.

A Figura 4.28 ilustra a evolução dos valores de COT, CE e ECM obtidos para a degradação, via processo FEFS, de solução do fármaco paracetamol 157 mg L^{-1} (100 mg L^{-1} em COT) e Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, empregando-se as condições otimizadas. Analisando essa figura, observa-se uma gradual remoção de COT, atingindo um valor de aproximadamente 25 mg L^{-1} em 120 min e um valor mínimo de 20 mg L^{-1} em um tempo 150 min de eletrólise. Por outro lado, os valores de CE apresentaram uma forte queda no início do processo com um valor mínimo de $79 \text{ kW h kg}^{-1} \text{ COT}$ ($4,8 \text{ kW h m}^{-3}$) em 80 min , aumentando para $93 \text{ kW h kg}^{-1} \text{ COT}$ ($7,0 \text{ kW h m}^{-3}$) em 120 min e para $114 \text{ kW h kg}^{-1} \text{ COT}$ ($9,1 \text{ kW h m}^{-3}$) em 150 min de eletrólise. Tendência oposta foi verificada para os valores de ECM, os quais alcançaram um valor máximo de 87% também nos mesmos 80 min , diminuindo para 71% em 120 min e para 59% em 150 min de eletrólise. Em 120 min de eletrólise, os resultados obtidos de remoção de COT de 75% , CE de 93 kW h kg^{-1} e ECM de 71% estão próximos e, portanto, em concordância com os valores previstos pelas

RESULTADOS E DISCUSSÃO

equações (4.2), (4.3) e (4.4) que são 77%, 89 kW h kg⁻¹ COT e 71%, respectivamente.

A existência de um mínimo na curva de CE e de um máximo na curva de ECM em 80 min de eletrólise pode estar relacionado à formação de produtos gerados na degradação do fármaco paracetamol, os quais são dificilmente destruídos pela ação dos radicais [•]OH presentes em solução e da radiação UV fornecida pela luz solar. Objetivando clarificar esse comportamento, a cinética de decaimento de paracetamol e a evolução de seus produtos de oxidação foram estudadas, como apresentadas e discutidas a seguir.

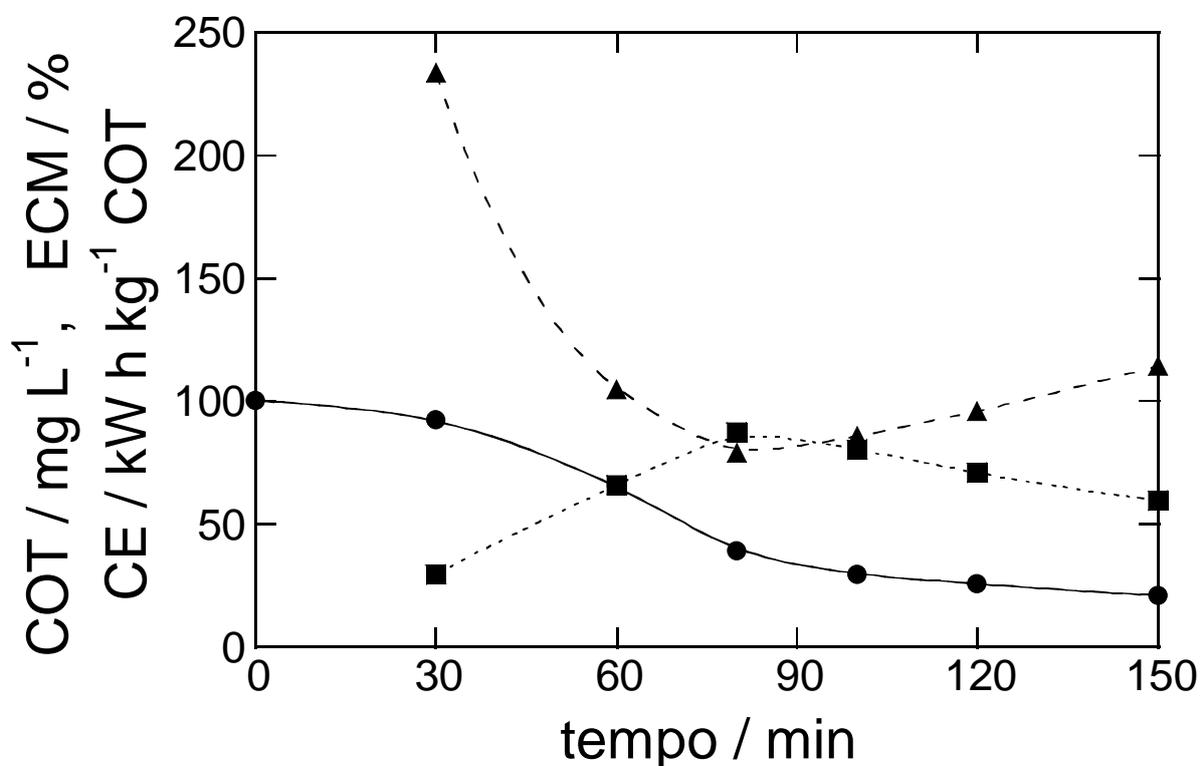


FIGURA 4.28 – Valores de (●) remoção de COT; (■) eficiência de corrente de mineralização (MCE) e (▲) consumo energético (CE) em função do tempo obtidos para a degradação, via processo FEFS, de solução do fármaco paracetamol 157 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) e Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ a 35 °C, empregando-se as condições otimizadas: 5,0 A; 0,4 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 3,0.

4.2.3.1. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO PARACETAMOL

A cinética de reação entre o paracetamol e os radicais oxidantes $\cdot\text{OH}$ gerados no processo FEFS foi acompanhada por cromatografia líquida em fase reversa. O paracetamol apresentou pico bem definido para o tempo de retenção (t_r) de 6,36 min, empregando-se uma fase móvel de acetonitrila e tampão fosfato (pH 3,5) na proporção 70:30 (V:V) e operando-se a uma vazão de 0,30 mL min⁻¹. É importante ressaltar que a fotólise direta do paracetamol foi descartada, uma vez que sua concentração permaneceu inalterada após sua exposição a uma fonte de radiação UV durante 1 h, sem a passagem de corrente elétrica e sob uma agitação magnética constante.

A Figura 4.29 ilustra a progressiva destruição do fármaco paracetamol na planta piloto de fluxo, via processo FEFS, desaparecendo em apenas 55 min de eletrólise nas condições otimizadas; o inserto desta figura mostra a análise cinética do processo de degradação do paracetamol, supondo-se reação de pseudo primeira ordem. A partir do coeficiente angular da reta obtida no inserto da Figura 4.29 [$\ln(C/C_0)$ vs. t], foi calculada a constante de velocidade de pseudo primeira ordem (k), resultando $1,04 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0,990$). Este resultado sugere que a produção de radicais $\cdot\text{OH}$ pelas reações de Fenton (eq. 2.11) e foto-Fenton (eq. 2.16) ocorre em concentração elevada e constante, atacando o paracetamol e seus produtos gerados sob a condição de recirculação empregada.

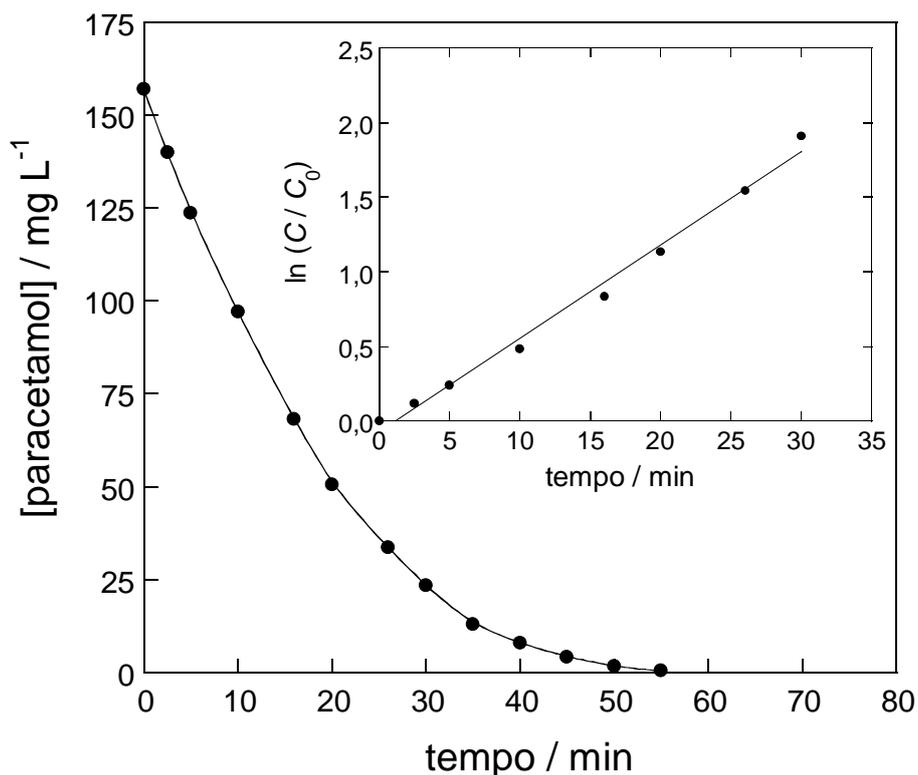


FIGURA 4.29 – Cinética de degradação, via processo FEFS, do fármaco paracetamol 157 mg L^{-1} (100 mg L^{-1} em COT) em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, empregando-se as condições otimizadas: $5,0 \text{ A}$, $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} e $\text{pH } 3,0$. Inseto: análise cinética, assumindo reação de pseudo primeira ordem para a degradação do paracetamol. Variação da concentração do paracetamol determinada por cromatografia líquida de fase reversa.

4.2.3.2. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE INTERMEDIÁRIOS AROMÁTICOS

Como mencionado na seção experimental, a técnica de cromatografia líquida em fase reversa foi empregada para a determinação e quantificação dos intermediários aromáticos gerados na degradação do paracetamol. Os cromatogramas obtidos das soluções eletrolisadas, sob as condições otimizadas, exibiram dois picos adicionais correspondentes à hidroquinona e a *p*-benzoquinona, os quais também foram observados para a degradação do paracetamol por meio de outros processos oxidativos avançados (SIRÉS *et al.*, 2006; ANDREOZZI *et al.*,

RESULTADOS E DISCUSSÃO

2003; SKOUMAL *et al.*, 2006; WATERSTON *et al.*, 2006; BOUDREAU *et al.*, 2010). Enquanto um pico bem definido foi encontrado para a *p*-benzoquinona no tempo de retenção (t_R) de 8,49 min, usando uma fase móvel de acetonitrila e tampão fosfato (pH=3,5) na proporção 70:30 (V/V), o pico da hidroquinona foi melhor separado em $t_R = 5,87$ min, usando uma fase móvel de acetonitrila e tampão fosfato (pH=3,5) na proporção 95:5 (V/V). Além desses produtos primários identificados e quantificados, outros aromáticos com caráter ácido foram detectados, nas mesmas soluções, por cromatografia líquida de exclusão de íons. Picos associados à tetrahidroxi-*p*-benzoquinona em $t_R = 7,75$ min, 2,5-dihidroxi-*p*-benzoquinona em $t_R = 27,0$ min e 1,2,4-trihidroxibenzeno em $t_R = 33,8$ min foram encontrados em tais cromatogramas. Todos estes compostos foram identificados comparando não somente seus tempos de retenção com os respectivos compostos padrões puros, mas também seus espectros UV-vis obtidos por meio de um detector de arranjo de fotodiodos.

Após identificação dos picos cromatográficos, as concentrações dos produtos da oxidação do paracetamol foram determinadas em função do tempo de eletrólise por meio de calibrações externas com os compostos padrões puros. A Figura 4.30 mostra que os compostos aromáticos formados (hidroquinona, *p*-benzoquinona e tetrahidroxi-*p*-benzoquinona) foram rapidamente removidos, alcançando quantidades máximas de 6,2, 4,3 e 1,6 mg L⁻¹ em 26 min, 5 min e 45 min de eletrólise, respectivamente. Os dois primeiros compostos desapareceram em 50-60 min, ou seja, num tempo similar ao da completa remoção do paracetamol (Figura 4.29), indicando que são destruídos pelos radicais $\cdot\text{OH}$ no interior da solução. Por outro lado, a tetrahidroxi-*p*-benzoquinona persistiu por mais tempo, desaparecendo completamente somente após 80 min de eletrólise, indicando que este composto reage mais lentamente com os radicais $\cdot\text{OH}$. Comportamentos similares foram encontrados para os compostos 2,5-dihidroxi-*p*-benzoquinona e 1,2,4-trihidroxibenzeno, os quais foram acumulados em concentrações bem menores (no máximo 0,5 e 0,1 mg L⁻¹, respectivamente). Adicionalmente, foi observado que a cor da solução, gerada pelos produtos formados, foi removida num tempo muito próximo ao do desaparecimento de todos os compostos aromáticos do meio, ou seja, em aproximadamente 80 min de eletrólise.

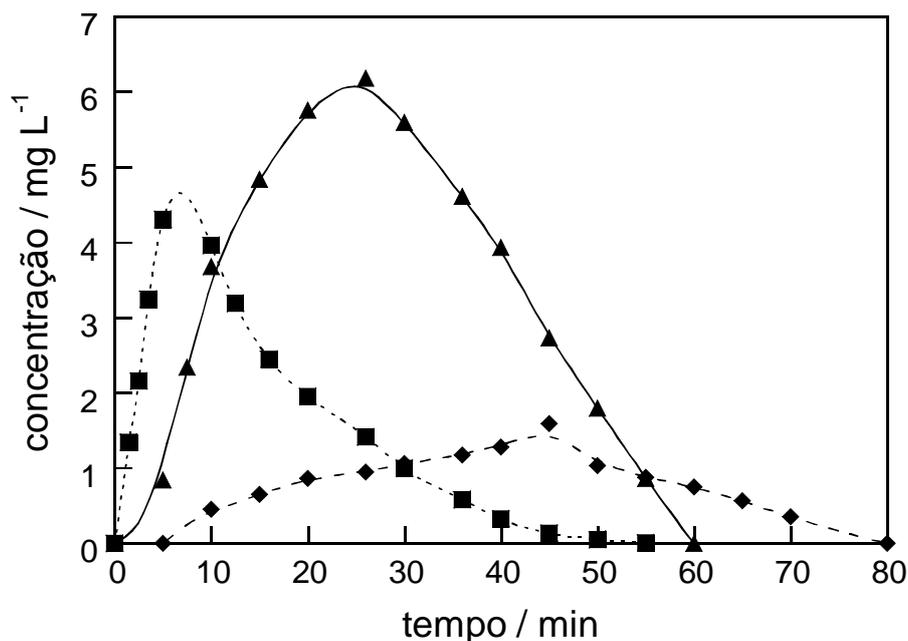


FIGURA 4.30 – Evolução dos intermediários aromáticos: (■) hidroquinona, (▲) *p*-benzoquinona e (◆) tetrahidroxi-*p*-benzoquinona detectados por cromatografia líquida de fase reversa vs. tempo de eletrólise, via processo de FEFS, de 10 L de solução do paracetamol 157 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e a 35 °C, empregando-se as condições otimizadas: 5,0 A, 0,4 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 3,0.

4.2.3.3. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

A determinação e quantificação dos ácidos carboxílicos gerados na degradação do paracetamol foram feitas pela técnica de cromatografia líquida por exclusão iônica. Os cromatogramas das soluções eletrolisadas também exibiram picos atribuídos aos ácidos oxálico ($t_R = 6,98$ min), maleico ($t_R = 8,24$ min), oxâmico ($t_R = 9,41$ min), succínico ($t_R = 11,7$ min), láctico ($t_R = 12,4$ min), fórmico ($t_R = 13,7$ min) e fumárico ($t_R = 14,7$ min). Enquanto o ácido oxâmico pode ser produzido da degradação de derivados nitrogenados como a acetamida liberada durante a geração da hidroquinona após oxidação do paracetamol (SIRÉS *et al.*, 2006; ANDREOZZI *et al.*, 2003; YANG *et al.*, 2008), os ácidos maleico, fumárico, succínico

RESULTADOS E DISCUSSÃO

e láctico podem ser formados da clivagem de anéis benzênicos aromáticos, os quais são reoxidados aos ácidos oxálico e fórmico (SIRÉS *et al.*, 2006; FLOX *et al.*, 2007; SKOUMAL *et al.*, 2006; SKOUMAL *et al.*, 2009). Estes dois últimos ácidos, juntamente com o oxâmico, são os últimos produtos formados, os quais são diretamente mineralizados à CO_2 .

No processo FEFS, todos os ácidos carboxílicos formam complexos com os íons Fe^{3+} gerados em grande quantidade pela reação de Fenton (eq. 2.11), os quais reagem fortemente com os radicais $\cdot\text{OH}$, levando à rápida fotodescarboxilação destes complexos Fe^{3+} -carboxilatos gerados e a regeneração de íons Fe^{2+} , de acordo com a eq. (2.18). Este fenômeno favorece a rápida remoção dos ácidos carboxílicos do meio, como pode ser visto na Figura 4.31. A evolução dos ácidos maleico e fumárico não foi representada, uma vez que foram formados em quantidades muito baixas (0,7 e 0,5 mg L^{-1} , respectivamente) com seus complexos desaparecendo em 60-70 min de eletrólise. Esta mesma figura ainda mostra que os complexos Fe^{3+} -carboxilatos formados a partir dos ácidos fórmico, succínico, láctico e oxâmico são completamente removidos em tempos similares, após terem sido formados em concentrações máximas de 65, 36, 17 e 6 mg L^{-1} , respectivamente. Em contraste, complexos Fe^{3+} -oxalato Fe(III) , ainda que em pequenas quantidades ($\sim 7 \text{ mg L}^{-1}$), persistiram por longo tempo, desaparecendo em somente 120 min de eletrólise. É bem conhecido que estes complexos não são atacados pelos radicais $\cdot\text{OH}$ (BRILLAS *et al.*, 2009), sendo desta forma mineralizados pela ação da radiação UV fornecida pelos raios solares. A eficácia da radiação solar é tão alta que os Fe^{3+} -carboxilatos formados a partir dos ácidos carboxílicos são praticamente fotolisados na mesma velocidade em que os compostos aromáticos derivados são destruídos pelos radicais $\cdot\text{OH}$ (Figura 4.30).

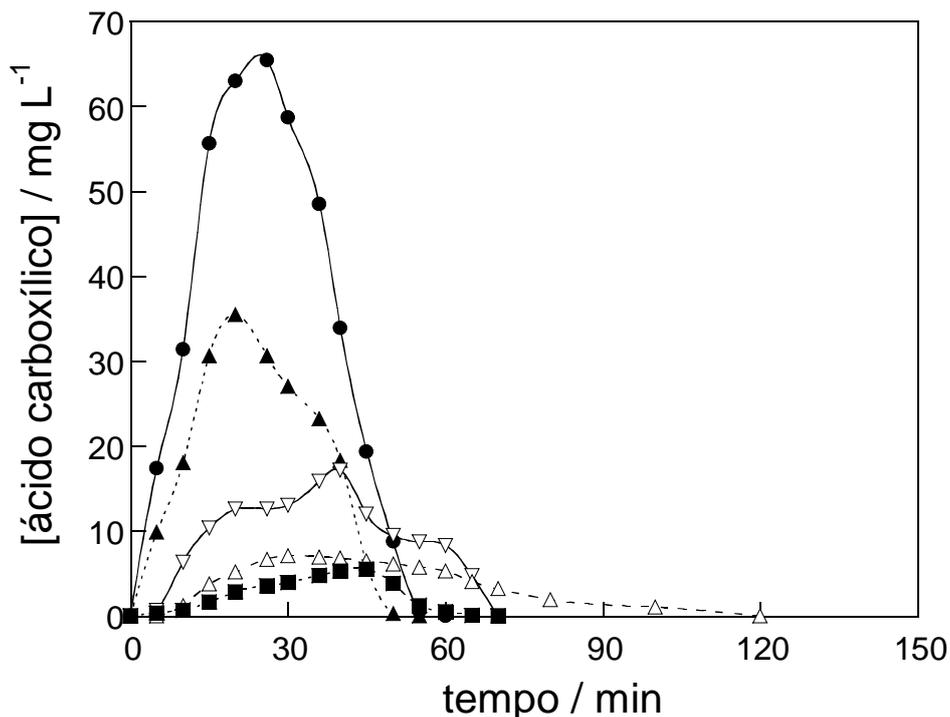


FIGURA 4.31 – Evolução dos ácidos carboxílicos: (▲) succínico, (▽) láctico, (■) oxâmico, (△) oxálico e (●) fórmico detectados por cromatografia líquida por exclusão iônica vs. tempo de eletrólise, via processo de FEFS, de 10 L de solução do paracetamol 157 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e a 35 °C, empregando-se as condições otimizadas: 5,0 A, 0,4 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 3,0.

4.2.3.4. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ÍONS INORGÂNICOS

A mineralização de soluções contendo paracetamol ($M = 151,2 \text{ g mol}^{-1}$) deve ocorrer acompanhada pela perda de nitrogênio (1 átomo/molécula) presente neste fármaco (14,5 mg L⁻¹) na forma de íons NH₄⁺ e NO₃⁻ (SIRÉS *et al.*, 2006). Entretanto, a cromatografia líquida por exclusão iônica revelou que somente íons NH₄⁺ foram liberados durante o tratamento da solução de paracetamol via processo FEFS; nenhuma formação de íons NO₃⁻ foi detectada. Como pode ser visto na Figura 4.32, os íons NH₄⁺ são continuamente formados durante o processo FEFS até atingir uma concentração máxima de 15,1 mg L⁻¹ (correspondente a 81% do

RESULTADOS E DISCUSSÃO

nitrogênio inicial presente na solução de paracetamol) após 150 min de eletrólise, ou seja, quando a solução remanescente não é mais degradada. As análises de nitrogênio total de todas as soluções iniciais e eletrolisadas mostraram que a concentração de nitrogênio presente permaneceu constante e igual a $14,8 \text{ mg L}^{-1}$, indicando que os compostos nitrogenados são tanto mineralizados a íons NH_4^+ como também permanecem na solução final. Conseqüentemente, as espécies orgânicas não identificadas correspondentes aos 20 mg L^{-1} de COT remanescentes na solução final (ver Figura 4.28) são também compostas de derivados nitrogenados extremamente refratários, os quais contabilizam cerca de 19% do nitrogênio inicial ($2,8 \text{ mg L}^{-1}$).

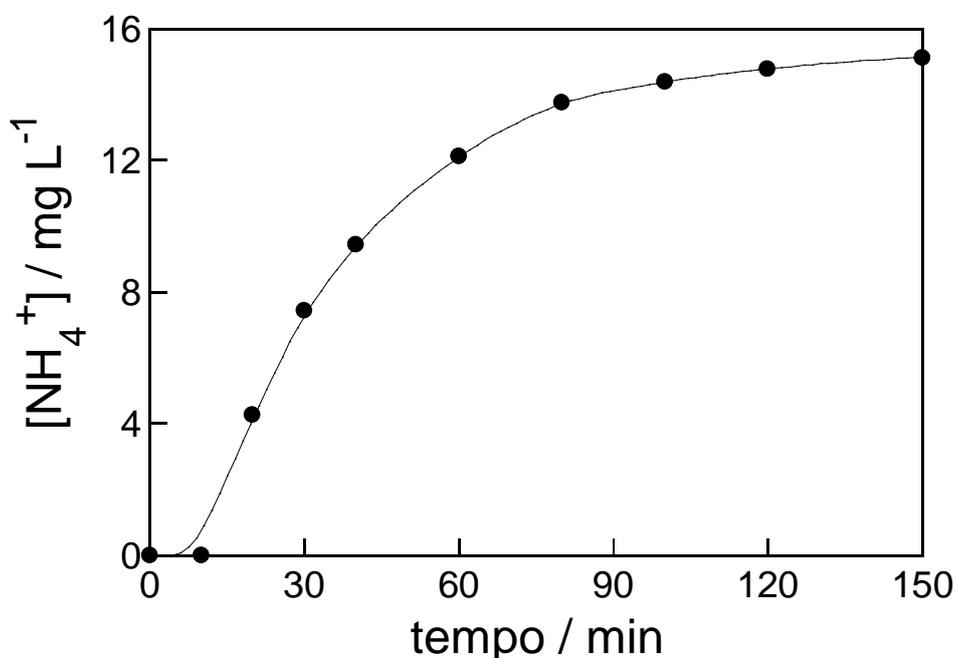


FIGURA 4.32 – Evolução da concentração de íons NH_4^+ detectados por cromatografia líquida por exclusão iônica vs. tempo de eletrólise, via processo de FEFS, de 10 L de solução do paracetamol 157 mg L^{-1} (100 mg L^{-1} em COT) em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, empregando-se as condições otimizadas: $5,0 \text{ A}$, $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} e $\text{pH } 3,0$.

4.2.4. SEQUÊNCIA DE REAÇÃO PROPOSTA PARA A DEGRADAÇÃO DO PARACETAMOL

Levando em consideração os produtos de oxidação detectados, foi proposta uma seqüência de reação para a degradação do paracetamol, via processo FEFS, a qual está ilustrada na Figura 4.33. A rota de degradação proposta supõe que os compostos aromáticos são oxidados pelo ataque dos radicais $\cdot\text{OH}$ formados no interior da solução pelas reações de Fenton (eq. 2.11) e foto-Fenton (eq 2.16), embora a ação oxidativa paralela de oxidantes fracos gerados, dentre os quais H_2O_2 , $\text{HO}_2\cdot$, $\text{Pt}(\cdot\text{OH})$, O_3 etc., sejam também passíveis de ocorrer, ainda que muito mais lentamente. Em contraste, os ácidos carboxílicos gerados são removidos pela fotólise de seus complexos formados com os íons Fe^{3+} presentes em solução, sob a ação da radiação UV fornecida pela luz solar. Para simplificar a representação da rota de degradação do paracetamol a Figura 4.33 destaca somente o processo fotolítico para os complexos Fe^{3+} -oxalato, Fe^{3+} -formato e Fe^{3+} -oxamato.

Portanto, a seqüência de reação propõe o ataque inicial de radicais $\cdot\text{OH}$ ao carbono C(4) do paracetamol, levando à quebra da ligação C-N e a formação de acetamida e hidroquinona, sendo esta última oxidada a *p*-benzoquinona e ao derivado hidroxilado 1,2,4-trihidroxibenzeno. A consecutiva hidroxilação da *p*-benzoquinona gera a 2,5-dihidroxi-*p*-benzoquinona e a tetrahidroxi-*p*-benzoquinona. Degradação subsequente desses aromáticos com a clivagem de seus anéis benzênicos leva a uma mistura de ácidos maleico, fumárico, succínico e lático, os quais são transformados nos ácidos oxálico e fórmico. Finalmente, a fotodescarboxilação dos complexos de Fe^{3+} com os ácidos oxálico e fórmico leva à formação de CO_2 , com a liberação de íons Fe^{2+} . Oxidação paralela da acetamida liberada inicialmente gera o ácido oxâmico, o qual é finalmente convertido em CO_2 e NH_4^+ . Por outro lado, compostos não identificados que não podem ser destruídos pelos radicais $\cdot\text{OH}$ e pela ação da luz UV são também formados. Estes produtos incluem derivados nitrogenados que permanecem na solução mesmo após a eletrólise, impedindo a completa mineralização do fármaco.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

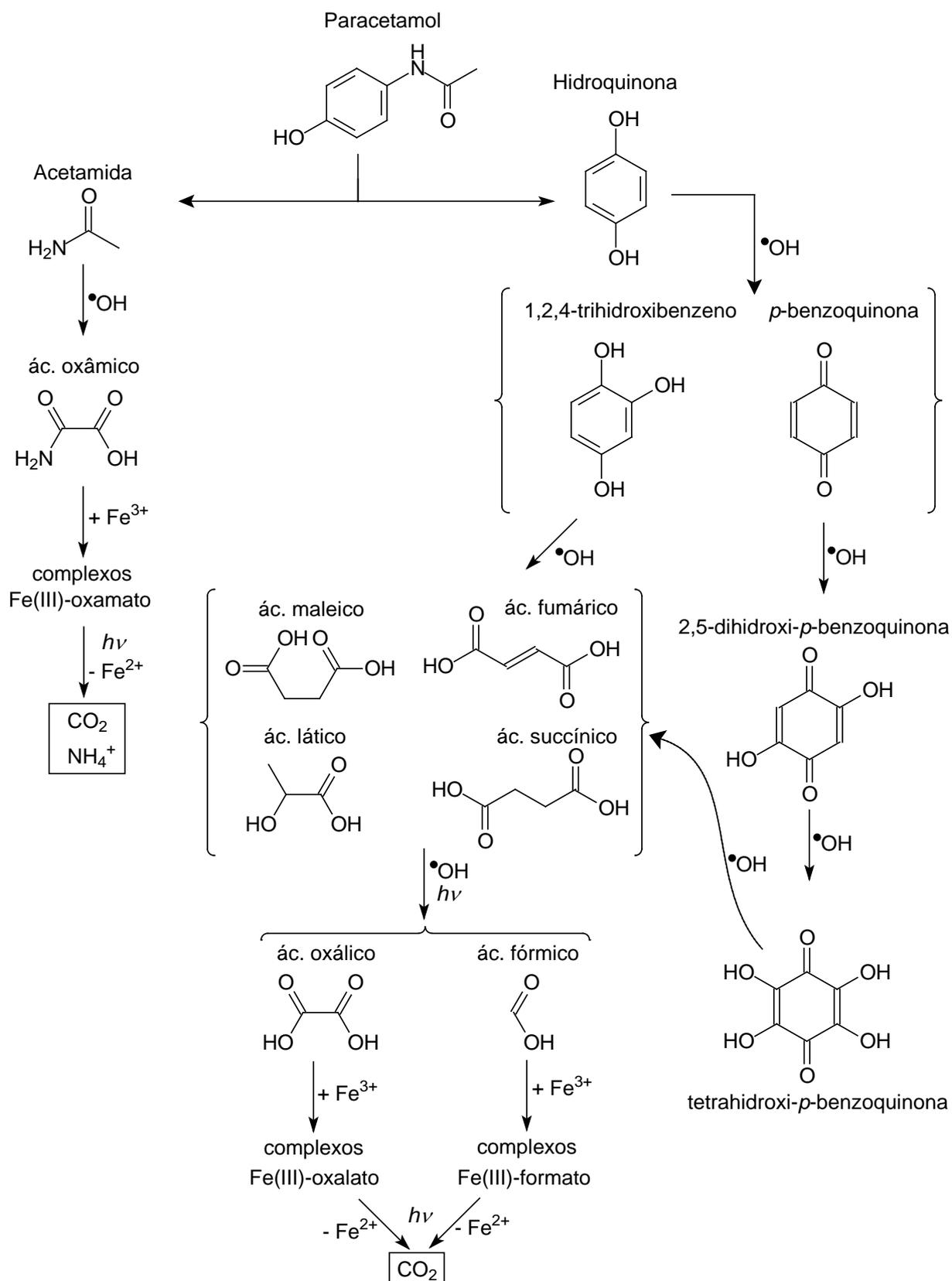


FIGURA 4.33 – Sequência de reação proposta para a degradação do fármaco paracetamol via processo FEFS.

4.3. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA MCPA MEDIANTE PROCESSO FEF POR IRRADIAÇÃO SOLAR

A seguir, são apresentados os resultados referentes à degradação do herbicida MCPA – ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético, empregando-se o processo fotoeletro-Fenton por irradiação solar (FEFS) e a mesma planta piloto de fluxo (10 L) utilizada para a degradação do paracetamol, tendo como eletrólito suporte Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. A concentração inicial do MCPA empregada foi sempre igual a 186 mg L^{-1} (equivalente a 100 mg L^{-1} em COT), sendo que a planta piloto de fluxo operou a uma vazão constante de 180 L h^{-1} , com uma intensidade de radiação média fornecida pelo sol igual a 32 W m^{-2} . A célula eletroquímica tipo filtro-prensa e eletrodos foram os mesmos empregados para a degradação do paracetamol. Da mesma forma que para o paracetamol, os experimentos de degradação do MCPA foram realizados do meio dia até no máximo às 16 h.

O planejamento fatorial composto central (PCC) e a metodologia de superfície de resposta (MSR) também foram utilizados para a otimização das condições de degradação do MCPA, via processo FEFS, tendo sido investigadas as variáveis corrente, concentração inicial do catalisador Fe^{2+} e pH da solução. Os intervalos de estudo para estas variáveis foram, respectivamente: 1,6–8,4 A; 0,41–2,09 mmol L^{-1} e 1,32–4,68. Na Tabela 4.3 é apresentado o planejamento experimental utilizado com as combinações empregadas para os valores das variáveis investigadas nos intervalos estudados, sendo X_1 , X_2 e X_3 os valores reais de corrente, concentração inicial do catalisador Fe^{2+} e pH da solução e x_1 , x_2 e x_3 seus valores codificados, respectivamente. Ademais, na Tabela 4.3 são apresentadas as respostas observadas para eficiência de corrente de mineralização (ECM_{120}), consumo energético (CE_{120}) e remoção de carbono orgânico total (COT_{120}), as quais foram obtidas após 120 min de eletrólise para a otimização das condições de degradação do MCPA, via processo FEFS.

Inicialmente, as soluções se apresentavam totalmente transparentes, mudando em seguida para amarelo, laranja e amarelo claro, tornando-se novamente incolor após 60–80 min de eletrólise. Estas mudanças de colorações sugerem como já mencionado anteriormente, a formação de intermediários conjugados coloridos como derivados benzoquinônicos, os quais são progressivamente removidos pelos

RESULTADOS E DISCUSSÃO

radicais $\cdot\text{OH}$ presentes em solução (BRILLAS *et al.*, 2009; RUIZ *et al.*, 2011). Dado que o pH das soluções diminuía durante as eletrólises devido à formação de produtos ácidos, dentre os quais carboxílicos, era necessária a adição contínua de pequenos volumes de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para manter constante o pH do meio.

TABELA 4.3 – Valores reais e codificados para o planejamento fatorial composto central (PCC) usado na análise de superfícies de resposta para a degradação, via processo FEFS, de soluções de MCPA 186 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, empregando-se uma planta piloto de fluxo 10 L de capacidade acoplada a um fotorreator solar. As respostas correspondentes à remoção de carbono orgânico total (COT_{120}) residual, consumo energético por massa de COT (CE_{120}) e eficiência de corrente de mineralização (ECM_{120}) foram obtidas em 120 min de eletrólise. A última coluna fornece a intensidade da radiação UV média do sol durante cada experimento.

Exp.	Valores codificados			Valores reais			Respostas			Intensidade UV W m^{-2}
	x_1	x_2	x_3	X_1^a	X_2^b	X_3^c	COT_{120} mg L^{-1}	CE_{120} $\text{kW h kg}^{-1} \text{ COT}$	ECM_{120} %	
1	-1	-1	-1	3,0	0,75	2,00	44,7	53,9	86,9	31,7
2	1	-1	-1	7,0	0,75	2,00	21,8	143,5	52,7	27,7
3	-1	1	-1	3,0	1,75	2,00	44,8	36,0	86,8	28,6
4	1	1	-1	7,0	1,75	2,00	22,6	141,0	52,1	27,3
5	-1	-1	1	3,0	0,75	4,00	42,6	56,6	90,2	29,5
6	1	-1	1	7,0	0,75	4,00	15,6	134,0	56,9	30,3
7	-1	1	1	3,0	1,75	4,00	67,5	102,0	51,1	29,8
8	1	1	1	7,0	1,75	4,00	28,0	206,1	48,5	27,8
9	-1,68	0	0	1,6	1,25	3,00	77,1	50,9	67,5	30,0
10	+1,68	0	0	8,4	1,25	3,00	34,6	243,7	36,7	28,4
11	0	-1,68	0	5,0	0,41	3,00	32,7	113,2	63,5	29,3
12	0	+1,68	0	5,0	2,09	3,00	54,6	144,3	42,8	30,1
13	0	0	-1,68	5,0	1,25	1,32	21,7	90,3	73,8	28,8
14	0	0	+1,68	5,0	1,25	4,68	53,4	153,2	43,9	29,7
15	0	0	0	5,0	1,25	3,00	21,7	84,7	73,8	31,1
16	0	0	0	5,0	1,25	3,00	23,1	86,2	72,5	27,8
17	0	0	0	5,0	1,25	3,00	30,2	95,0	65,8	29,4

Valores reais: $^a X_1$ = corrente (A), $^b X_2$ = $[\text{Fe}^{2+}]$ (mmol L^{-1}) e $^c X_3$ = pH.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4.34a ilustra a variação do COT residual durante o tratamento FEFS de soluções de MCPA, em diferentes condições experimentais. Como pode ser visto, sempre foi encontrada parcial mineralização do herbicida MCPA após 240 min de eletrólise, com a concentração de COT residual permanecendo praticamente inalterada após 120 min, atingindo remoções entre 79–83% do COT inicial. Portanto, essa foi a razão para se escolher esse tempo de eletrólise para investigar a degradação do MCPA. A Figura 4.34b mostra ainda as diferentes ECM obtidas para as distintas condições experimentais empregadas. Ainda pode-se notar na Figura 4.34a que os experimentos conduzidos a pH 2,0 e 4,0 apresentaram COT residual similares e próximas à 20 mg L⁻¹. Este comportamento pode ser explicado pela diminuindo da produção de radicais $\cdot\text{OH}$ pela reação de Fenton para valores de pH maiores e menores que 3,0 (valor ótimo para reações de Fenton). No primeiro caso, a reação de Fenton é diminuída devido ao aumento da instabilidade do H₂O₂ em pH muito baixo, enquanto que para valores de pH maiores que 3,0 a reação de Fenton é reduzida devido a menor disponibilidade de íons ferro na forma de Fe²⁺.

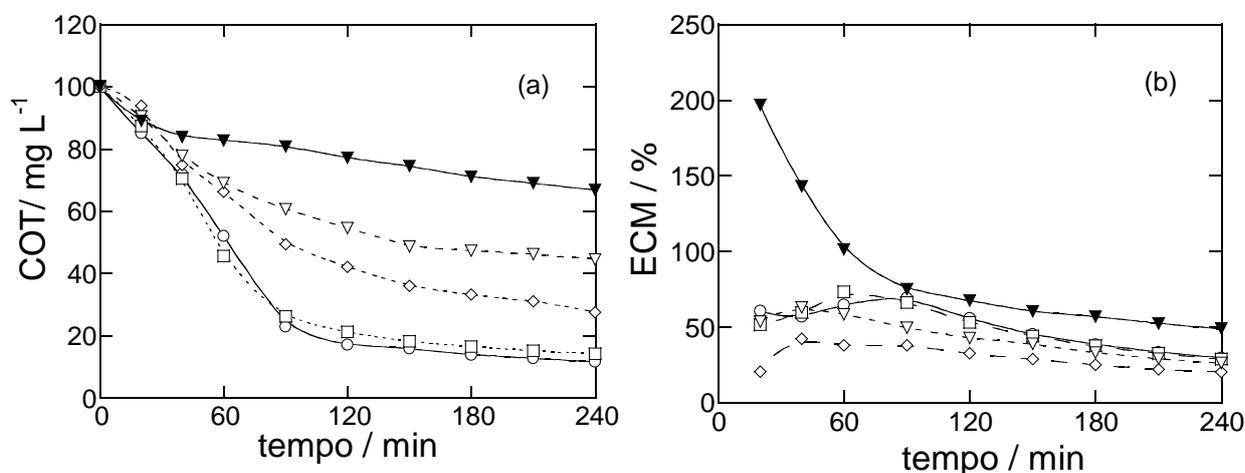


FIGURA 4.34 – Valores de (a) remoção de COT e (b) eficiência de corrente de mineralização (ECM) em função do tempo obtidos para a degradação, via processo FEFS, de solução do herbicida MCPA 186 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) e Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ a 35 °C, empregando-se as seguintes condições experimentais: (□) 7,0 A, 0,75 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 2,0 (exp. 2); (○) 7,0 A, 0,75 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 4,0 (exp. 6); (▼) 1,6 A, 1,25 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 3,0 (exp. 9); (◇) 8,4 A, 1,25 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 3,0 (exp. 10) e; (▽) 5,0 A, 2,09 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 3,0 (exp. 12).

4.3.1. EFEITO DAS VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS

As respostas observadas na Tabela 4.3 foram analisadas com auxílio de modelos de regressão linear múltipla e do método dos mínimos quadrados (MYERS & MONTGOMERY, 2002), empregando a equação (3.12). Assim, foram geradas as equações a seguir para COT_{120} , CE_{120} e ECM_{120} , as quais foram então ajustadas aos seguintes modelos de segunda ordem:

$$COT_{120} = 25,71 - 13,40x_1 + 5,49x_2 + 5,36x_3 + 8,46x_1^2 + 4,15x_2^2 + 2,00x_3^2 + 4,56x_2x_3 \quad (4.15)$$

$$ECM_{120} = 69,94 - 11,5x_1 - 6,06x_2 - 6,03x_3 - 3,93x_1^2 - 3,56x_2^2 - 1,54x_3^2 + 4,13x_1x_3 - 5,85x_2x_3 \quad (4.16)$$

$$CE_{120} = 90,31 + 51,28x_1 + 10,94x_2 + 16,85x_3 + 14,94x_1^2 + 8,38x_2^2 + 5,91x_3^2 + 17,94x_2x_3 \quad (4.17)$$

onde somente os coeficientes estatisticamente significativos, no nível de confiança de 95% foram considerados e x_1 , x_2 e x_3 são as variáveis codificadas relacionadas à corrente, concentração de íons Fe^{2+} e pH da solução, respectivamente.

As Figuras 4.35a e b ilustram as superfícies de resposta geradas a partir da expressão (4.15), relacionando os valores de COT_{120} em função da corrente e concentração de íons Fe^{2+} e em função do pH e corrente, respectivamente. Como mostrado na Figura 4.35^a, o alto valor negativo do coeficiente x_1 na equação (4.15) implica uma rápida diminuição dos valores de COT_{120} com o aumento dos valores de corrente na faixa de 1,6–7,0 A, atingindo-se cerca de 80% de remoção de COT_{120} . Este comportamento observado é explicado pela alta produção de radicais $\cdot OH$ pela reação de Fenton (eq. 2.11) como resultado da maior geração de H_2O_2 e de íons Fe^{2+} a partir da redução de íons Fe^{3+} na superfície do catodo de difusão de ar (FLOX *et al.*, 2007; BRILLAS *et al.*, 2009; RUIZ *et al.*, 2011). Entretanto, para valores de corrente maiores do que 7,0 A, a superfície de resposta da Figura 4.35a mostra um aumento nos valores de COT_{120} causado pelo alto valor positivo do termo quadrático x_1^2 na equação (4.15). Este

RESULTADOS E DISCUSSÃO

comportamento pode ser atribuído à intensificação de reações não oxidantes envolvendo os radicais $\cdot\text{OH}$ como, por exemplo, sua dimerização a H_2O_2 , conforme equação (4.6) (FLOX *et al.*, 2007; ALMEIDA *et al.*, 2011) ou seu ataque ao peróxido de hidrogênio (eq. 4.5) (BRILLAS *et al.*, 2009; SUN & PIGNATELLO, 1993; MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS, 2009), levando à formação do fraco oxidante radicalar hidroperóxido e, conseqüentemente, à diminuição de eventos orgânicos e da eficiência de remoção de COT residual.

A influência da concentração inicial do catalisador Fe^{2+} na diminuição dos valores de COT_{120} não foi muito pronunciada. As Figuras 4.35a e b mostram que a mineralização do MCPA é máxima para valores de concentração de íons Fe^{2+} entre 0,75 e 1,25 mmol L^{-1} . A perda da capacidade de remoção de COT_{120} para valores de concentração de íons Fe^{2+} menores do que 0,75 mmol L^{-1} pode estar associada à diminuição na velocidade da reação de Fenton (eq. 2.11), em função da menor disponibilidade destes íons, produzindo desta forma menores quantidades de radicais $\cdot\text{OH}$. Em contraste, para valores de concentração de íons Fe^{2+} maiores do que 1,25 mmol L^{-1} , o excesso destes íons pode reagir rapidamente com os radicais $\cdot\text{OH}$, conforme equação (4.2) (SUN & PIGNATELLO, 1993), diminuindo então a quantidade de radicais $\cdot\text{OH}$ disponíveis para a oxidação dos compostos orgânicos presentes e inibindo, conseqüentemente, o processo de mineralização do herbicida MCPA.

A Figura 4.35b também evidencia que o melhor intervalo de pH para a remoção de COT_{120} está entre 2,0 e 3,0, que contem o valor de pH (2,8) considerado ótimo para reação de Fenton (eq. 2.11) (SUN & PIGNATELLO, 1993). Neste intervalo de pH, quase 80% do COT_{120} é removido em 120 min de eletrólise, corroborando a afirmação de que os compostos orgânicos são principalmente oxidados pelos radicais $\cdot\text{OH}$ presentes no interior da solução.

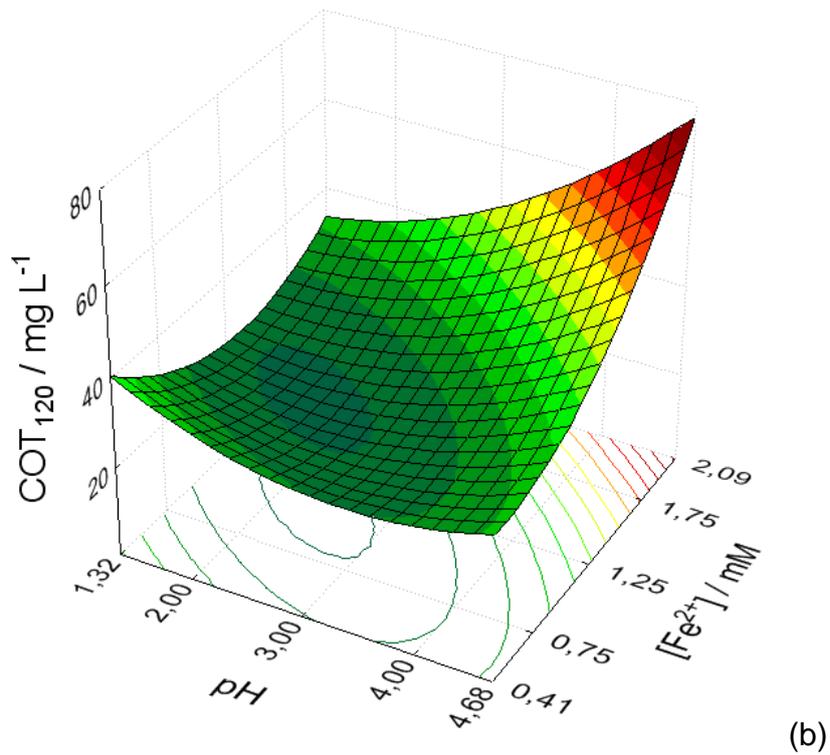
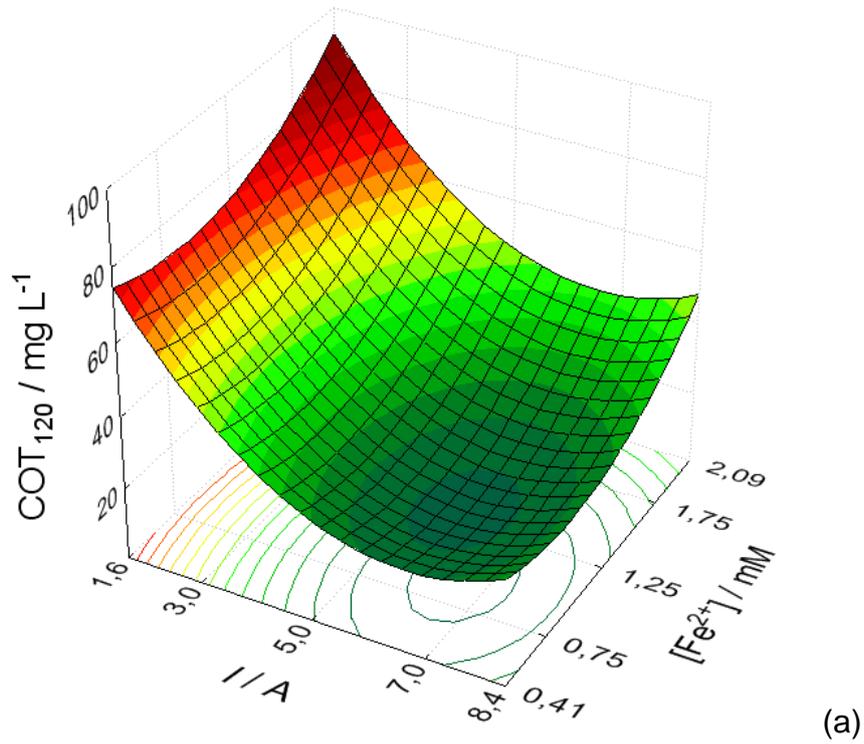


FIGURA 4.35 – Superfícies de resposta geradas a partir da equação (4.15) para: (a) COT_{120} vs. corrente e concentração de Fe^{2+} e (b) COT_{120} vs. pH e concentração de Fe^{2+} , após 120 min de degradação, via processo FEFS, de soluções de MCPA 186 $mg L^{-1}$ em Na_2SO_4 0,05 $mol L^{-1}$ a 35 °C; dados na Tabela 4.3.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quando os valores de ECM_{120} são analisados, o fato de quase todos os coeficientes da equação (4.16) serem negativos indica uma queda drástica deste parâmetro com o aumento das variáveis independentes, como pode ser visto nas Figuras 4.36a e b. A forte queda nos valores de ECM_{120} com o aumento dos valores corrente até 7,0 A (Figura 4.36a) parece, a princípio, contraditória com a alta remoção de COT_{120} em função da alta produção de radicais $\cdot OH$ pela reação de Fenton (eq. 2.11). Este fenômeno se deve ao papel das reações parasitas (eqs. 4.6 e 4.7), as quais levam à diminuição da quantidade de radicais $\cdot OH$ disponíveis para a degradação dos compostos orgânicos. A Figura 4.36a mostra um valor máximo de ECM_{120} de 95% para corrente de 1,6 A e pH 1,32, cujo valor é reduzido, para o mesmo valor de corrente, quando o pH varia de 3,00 para 4,68 devido à desaceleração da reação de Fenton (eq. 2.11) e, conseqüentemente, da formação de radicais $\cdot OH$. A Figura 4.36b também evidencia um valor máximo de ECM_{120} próximo de 80% para menores valores de corrente e para valores de concentração de íons Fe^{2+} entre 0,41 e 1,25 $mmol L^{-1}$. Para altos valores de concentração de íons Fe^{2+} , os valores de ECM_{120} diminuem gradualmente em função do consumo dos radicais $\cdot OH$ pelos íons Fe^{2+} presentes em excesso, conforme equação (4.2).

Por outro lado, a Figura 4.37a mostra um aumento dos valores de CE_{120} com o aumento da corrente de 1,6 para 8,4 A. Quando a influência da concentração do catalisador Fe^{2+} é considerada, fica evidenciado nas Figuras 4.37a e b que CE_{120} apresenta os menores valores entre 0,75 e 1,25 $mmol L^{-1}$, consistente com o comportamento das superfícies referentes aos valores de COT_{120} (Figuras 4.35a e 4.35b). Para valores de corrente entre 1,6 e 5,0 A e para um valor de concentração de íons Fe^{2+} de 1,0 $mmol L^{-1}$, valores de CE_{120} próximos a 110 $kW h kg^{-1} COT$ são obtidos, os quais aumentam para 280 $kW h kg^{-1} COT$ para maiores valores de corrente, independentemente da concentração de íons Fe^{2+} empregada. A Figura 4.37b também apresenta uma região de mínimo para os valores de CE_{120} quando os valores de pH são próximos de 3,0, indicando que o processo de destruição dos compostos orgânicos se torna mais potente devido a maior produção de radicais $\cdot OH$ via reação de Fenton (eq. 2.11).

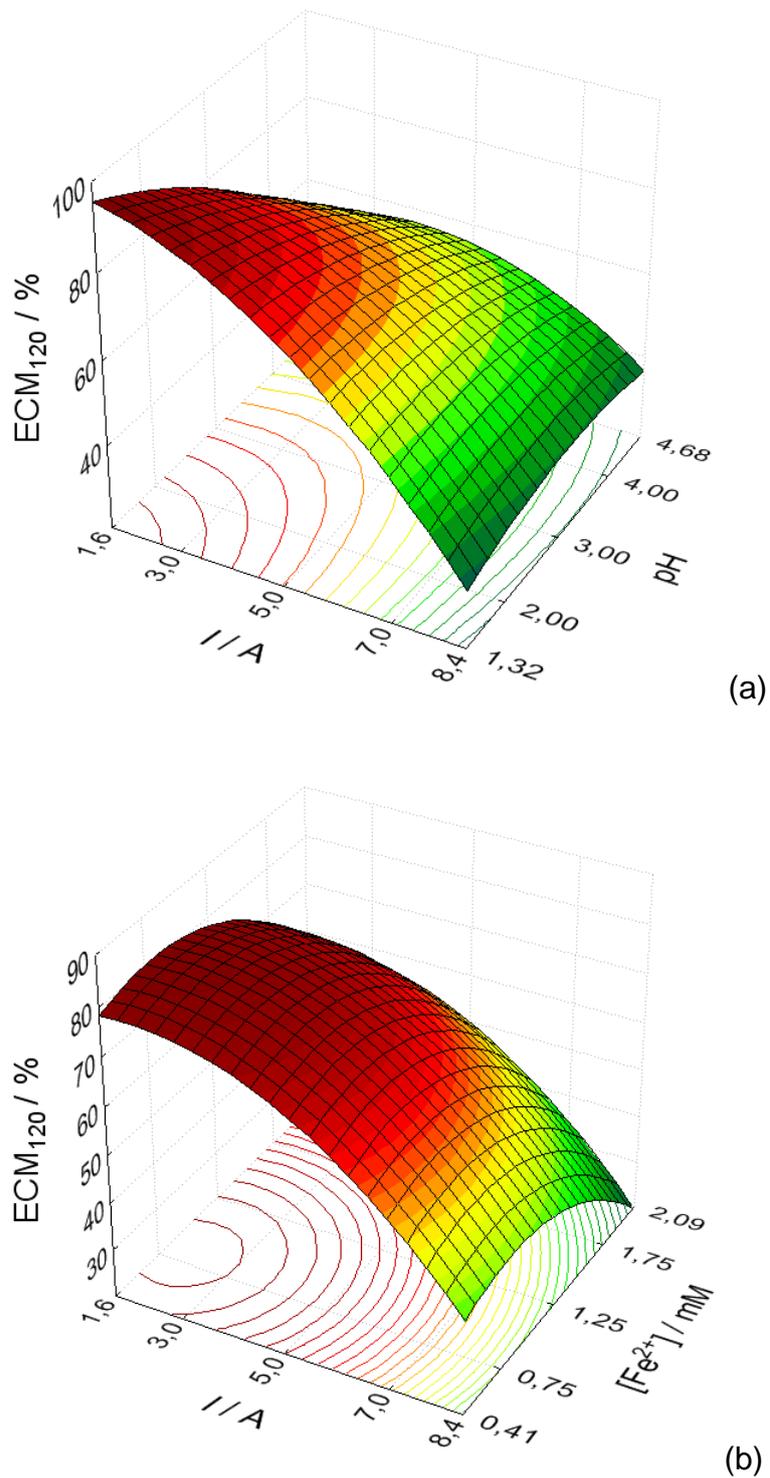


FIGURA 4.36 – Superfícies de resposta geradas a partir da equação (4.16) para: (a) ECM_{120} vs. corrente e pH e (b) ECM_{120} vs. corrente e concentração de Fe^{2+} , após 120 min de degradação, via processo FEFS, de soluções de MCPA 186 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a $35 \text{ }^\circ\text{C}$; dados na Tabela 4.3.

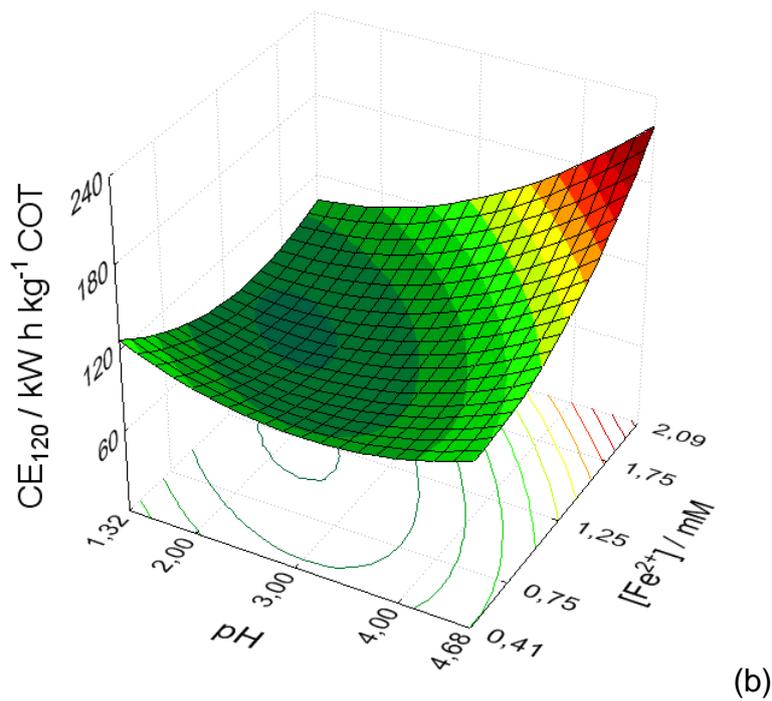
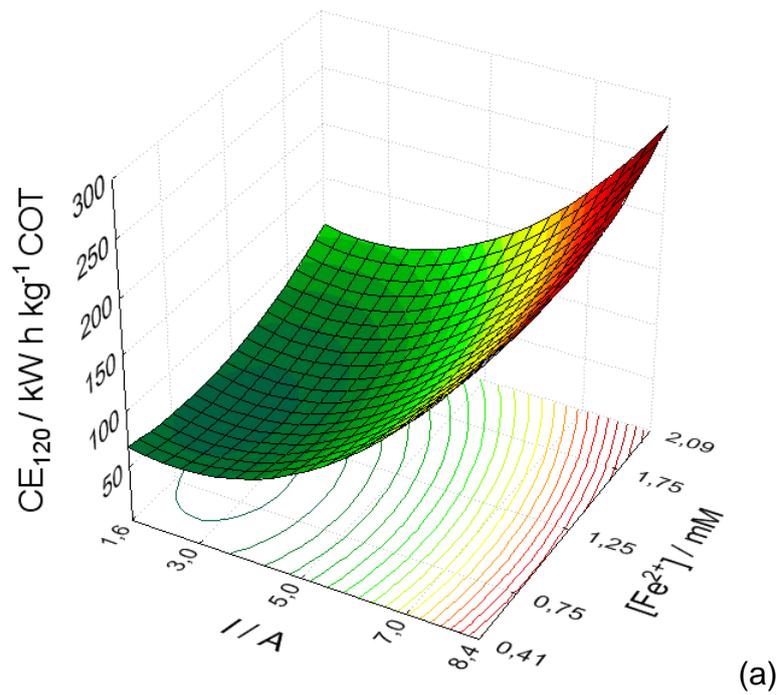


FIGURA 4.37 – Superfícies de resposta geradas a partir do planejamento composto central e usando a equação (4.17) para o consumo energético (EC) após 120 minutos de tratamento FEFS, empregando a planta piloto de fluxo. (a) CE_{120} para corrente vs. concentração de Fe^{2+} e (b) CE_{120} para concentração de Fe^{2+} vs. pH.

4.3.2. VALIDAÇÃO DOS MODELOS QUADRÁTICOS DESENVOLVIDOS

Similarmente ao procedimento empregado para o paracetamol, para avaliar a adequabilidade dos modelos quadráticos desenvolvidos e representados pelas equações (4.15), (4.16) e (4.17) para o processo de degradação do MCPA, via processo FEFS, foi empregada a análise de variância (ANOVA). Para isto, a distribuição de Fisher (teste F) foi usada para validar estatisticamente a significância das regressões e das faltas de ajuste dos modelos gerados. A significância dos três modelos desenvolvidos foi então avaliada por meio da razão entre as médias quadráticas devida à regressão e aos resíduos, enquanto que o ajuste dos modelos foi avaliado pela razão entre as médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro. Os resultados referentes ao teste F para as regressões, assim como para os ajustes dos modelos, estão apresentados na Tabela 4.4. Da análise desta tabela, pode-se afirmar que as regressões para os três modelos são estatisticamente significativas (no nível de confiança de 95%), visto que os valores de F calculados para as regressões obtidas foram maiores do que o valor de F tabelado ($F_{\text{tab}} = 3,293$) (BRUNS *et al.*, 2006). Além disso, pode-se observar na Tabela 4.4 que os valores calculados para a falta de ajuste foram menores do que o valor de F tabelado ($F_{\text{tab}} = 19,296$) para os três modelos desenvolvidos, no nível de confiança de 95%, indicando que não apresentaram falta de ajuste (BOX *et al.*, 1978).

A Figura 4.38a exemplifica o gráfico dos resíduos para o modelo desenvolvido para a remoção de COT em 120 min de eletrólise (COT₁₂₀). o qual mostra que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente ao redor da média devido ao bom ajuste deste modelo, descartando desta forma a existência de erros sistemáticos. Ademais, a Figura 4.38b descreve uma boa correlação linear entre os valores previstos e observados para CE₁₂₀ com um coeficiente de correlação (R^2) de 0,946. Resultados similares de valores previstos vs. valores observados para os modelos desenvolvidos para os valores de CE₁₂₀ e ECM₁₂₀ também foram obtidos com valores de R^2 iguais a 0,875 e 0,830, respectivamente. O fato dos modelos apresentarem valores do coeficiente de correlação próximos à unidade também corrobora com a afirmação de que os três modelos desenvolvidos apresentam significância estatística no nível de confiança estudado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

TABELA 4.4 – Valores dos parâmetros utilizados na avaliação dos modelos quadráticos desenvolvidos; resultados obtidos em nível de confiança de 95%.

	TOC ₁₂₀	CE ₁₂₀	ECM ₁₂₀	F _{tabelado}
$(MQ_R/MQ_r)^a$	5,42	13,64	3,72	3,293
$(MQ_{faj}/MQ_{ep})^b$	5,59	16,81	7,67	19,29
R^2	0,875	0,946	0,830	—

^aF_{9,7} (regressão/residual) e ^bF_{5,2} (falta de ajuste/erro puro).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

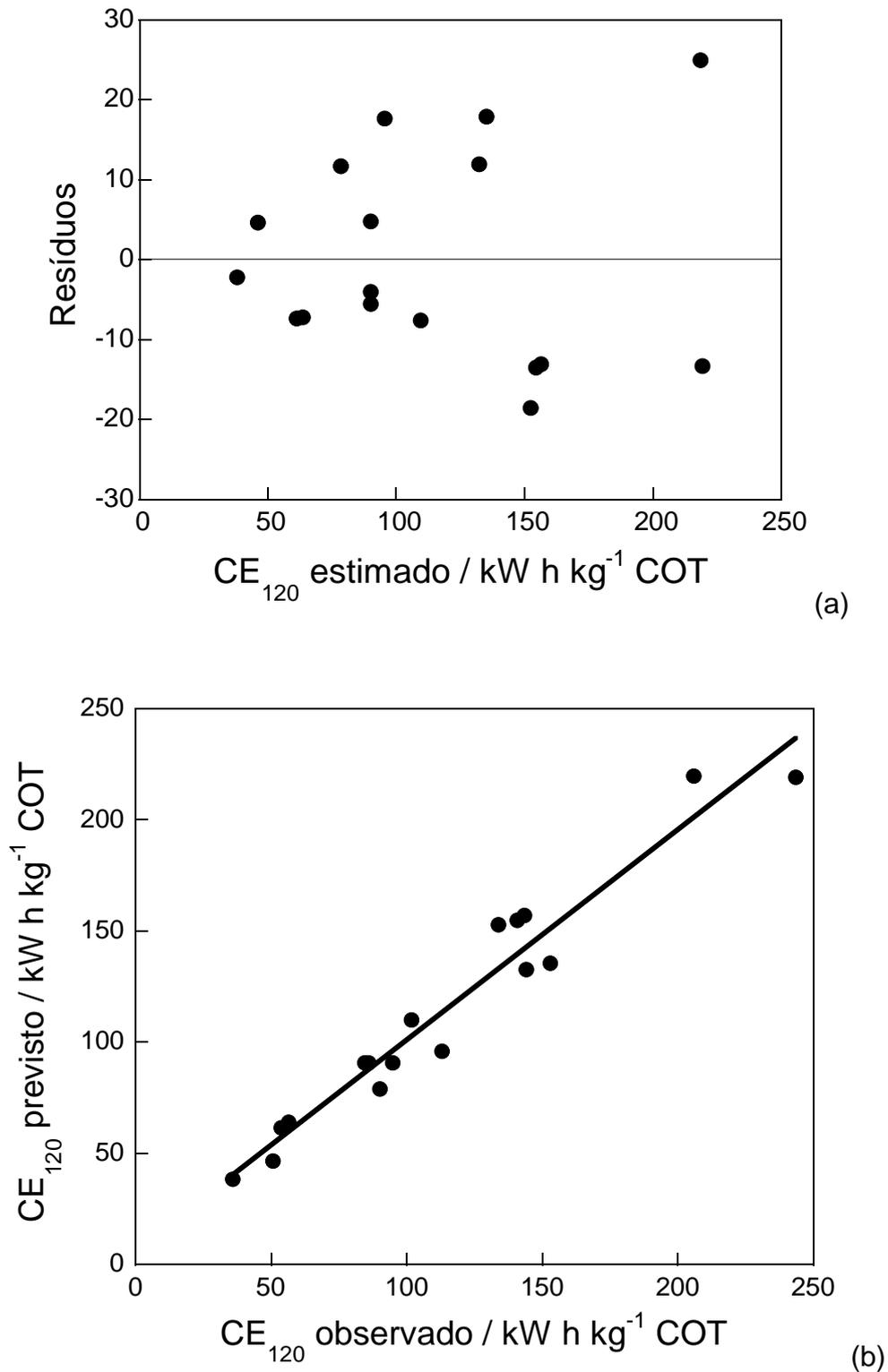


FIGURA 4.38 – (a) Gráfico de resíduos vs. valores estimados e (b) Gráfico dos valores de CE_{120} previstos de vs. valores de CE_{120} observados para o modelo quadrático desenvolvido para CE_{120} . Resíduo = valor observado – valor estimado.

4.3.3. OTIMIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO MCPA VIA PROCESSO FEFS

A partir das superfícies de resposta geradas pela MSR, foram estabelecidas as condições ótimas para a degradação de soluções de MCPA 186 mg L⁻¹ via processo FEFS, levando em consideração uma maior remoção de COT, em conjunto com uma boa eficiência de corrente e um baixo consumo energético. Baseado nos resultados obtidos foi constatado que a maior mineralização do MCPA ocorre na região de pH próximo a 3,0 e para valores de corrente próximos de 5,0 A e concentração de íons Fe²⁺ entre 0,75 e 1,25 mmol L⁻¹ com aceitáveis valores de ECM₁₂₀ e CE₁₂₀. Conseqüentemente, as condições selecionadas para as variáveis pH, corrente e concentração inicial de Fe²⁺ foram 3,0, 5,0 A e 1,0 mmol L⁻¹, respectivamente. A concentração de íons Fe²⁺ igual a 1,0 mmol L⁻¹ foi escolhida uma vez que corresponde ao valor central entre 0,75 e 1,25 mmol L⁻¹.

A Figura 4.39 ilustra a evolução dos valores de COT, CE e ECM para a degradação, via processo FEFS, de soluções de MCPA 186 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) e Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ a 35 °C, empregando-se as condições ótimas. Uma gradual redução nos valores de COT até 24,6 mg L⁻¹ pode ser observada em 120 min de eletrólise, o que está próximo do valor previsto de 25 mg L⁻¹ pela equação (4.15), enquanto que após 140 min de eletrólise uma concentração de COT de 20 mg L⁻¹ foi alcançada. Além disso, os valores de ECM aumentaram até 71% e o de CE diminuíram para 87,7 kW h kg⁻¹ COT (6,6 kW h m⁻³) em 120 min, o que está de acordo com os 72% e 85,0 kW h kg⁻¹ COT obtidos das equações (4.16) e (4.17), respectivamente. Portanto, estes resultados demonstram que os modelos quadráticos desenvolvidos com o auxílio da MSR descrevem de forma excelente a degradação do herbicida MCPA via processo FEFS.

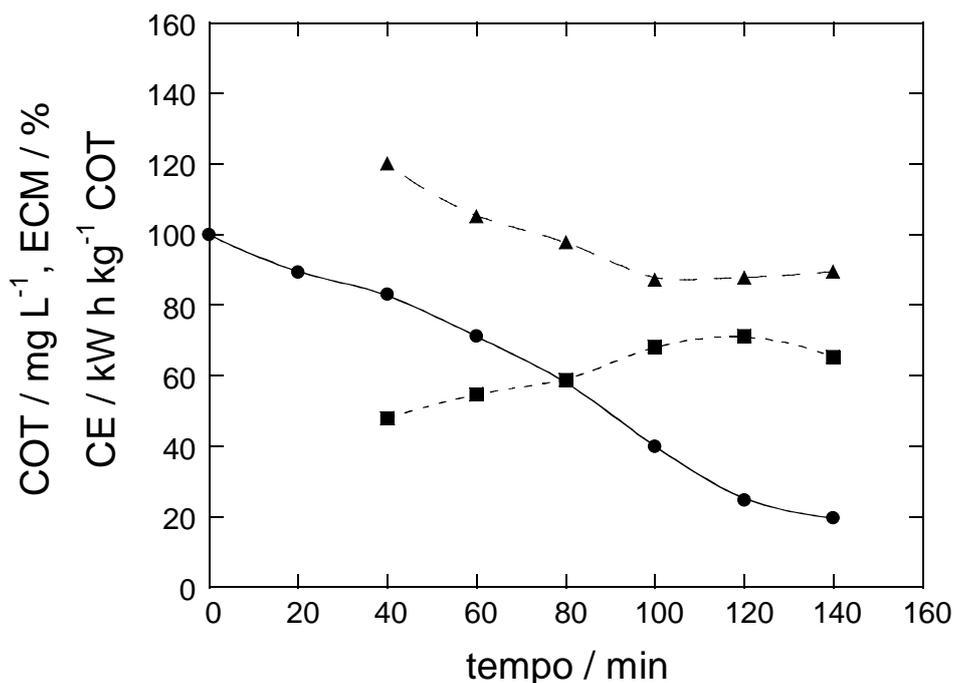


FIGURA 4.39 – Valores de (●) remoção de COT; (■) eficiência de corrente de mineralização (MCE) e (▲) consumo energético (CE) em função do tempo obtidos para a degradação, via processo FEFS, de solução do herbicida MCPA 186 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) e Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ a 35 °C, empregando-se as condições otimizadas: 5,0 A; 1,0 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 3,0.

4.3.3.1. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO MCPA

A cinética da reação entre o herbicida MCPA e os radicais [•]OH gerados pela reações de Fenton (eq. 2.11) e foto-Fenton (eq. 2.16) foi acompanhada por cromatografia líquida em fase reversa, com o herbicida apresentando um pico bem definido no tempo de retenção (*t_R*) de 3,51 min. A fotólise direta do MCPA foi descartada visto que sua concentração permaneceu constante após 60 min de recirculação da solução inicial através da planta piloto de fluxo sem a passagem de corrente elétrica na célula eletroquímica e sob a incidência da radiação solar.

A Figura 4.40 mostra que os 186 mg L⁻¹ de MCPA desapareceram rapidamente do meio em 60 min de eletrólise nas condições otimizadas; o inserto desta figura mostra a análise cinética do processo de degradação do MCPA,

RESULTADOS E DISCUSSÃO

supondo-se reação de pseudo primeira ordem. A partir do coeficiente angular da reta obtida no inserto da Figura 4.40 [$\ln(C/C_0)$ vs. t], foi calculada a constante de velocidade de pseudo primeira ordem (k_1), resultando $1,25 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0,984$). Visto que a constante de velocidade de segunda ordem para a reação entre o MCPA e os radicais $\cdot\text{OH}$ é $k_2 = 6,6 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (BENITEZ *et al.*, 2005), pode-se inferir que $k_1 = k_2[\cdot\text{OH}]$ e, conseqüentemente, que o radical $\cdot\text{OH}$ é produzido a uma concentração constante ($=k_1/k_2$) de $1,9 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$ durante o processo FEFS para então atacar o herbicida MCPA.

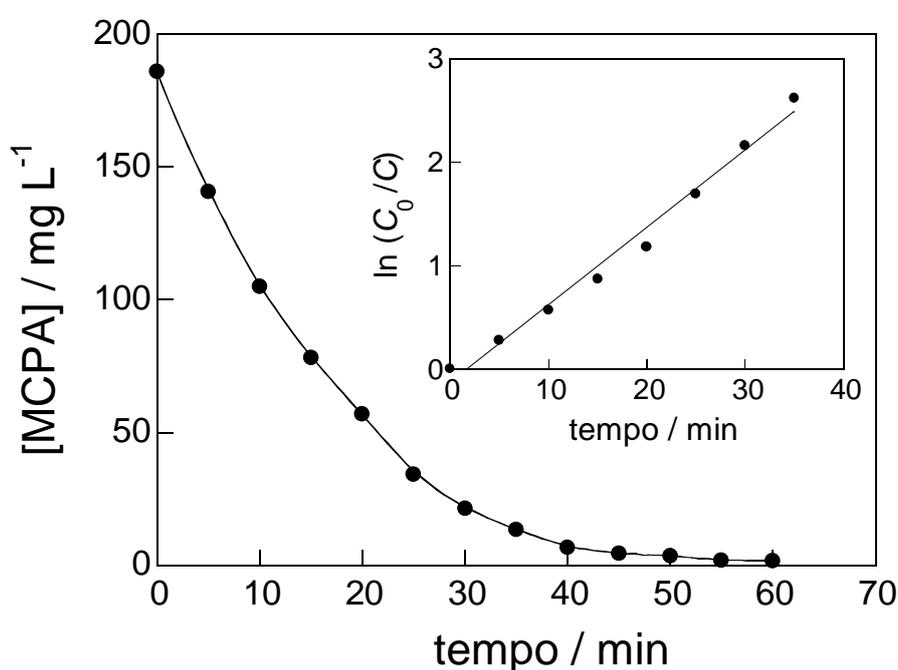


FIGURA 4.40 – Cinética de degradação, via processo FEFS, do MCPA 186 mg L^{-1} (100 mg L^{-1} em COT) em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, empregando-se as condições otimizadas: $5,0 \text{ A}$, $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} e $\text{pH } 3,0$. Inserto: análise cinética, assumindo reação de pseudo primeira ordem para a degradação do MCPA. Variação da concentração do MCPA determinada por cromatografia líquida de fase reversa.

4.3.3.2. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE INTERMEDIÁRIOS AROMÁTICOS, ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E ÍON INORGÂNICO

Os intermediários aromáticos presentes nas soluções eletrolisadas foram identificados e quantificados por cromatografia líquida em fase reversa, comparando-se seus tempos de retenção e seus espectros UV-Vis com os obtidos para seus respectivos compostos padrões puros. Os compostos aromáticos identificados e quantificados foram: metilhidroquinona ($t_R = 5,89$ min), metil-*p*-benzoquinona ($t_R = 7,00$ min) e 4-cloro-2-metilfenol ($t_R = 8,10$ min). Na Figura 4.41 pode-se observar que estes compostos aromáticos são completamente removidos em 50–60 min de eletrólise, alcançando valores máximos de 0,64, 0,59 e 1,06 mg L⁻¹, respectivamente. Portanto, estes compostos aromáticos foram rapidamente formados e destruídos enquanto o herbicida MCPA era removido, fornecendo desta forma indício de que também são destruídos pelos radicais $\cdot\text{OH}$ gerados no interior da solução. Este comportamento comprova o rápido desaparecimento dos compostos aromáticos conjugados coloridos formados durante o processo FEFS sob a ação dos radicais $\cdot\text{OH}$, como já atestado anteriormente para o fármaco paracetamol.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

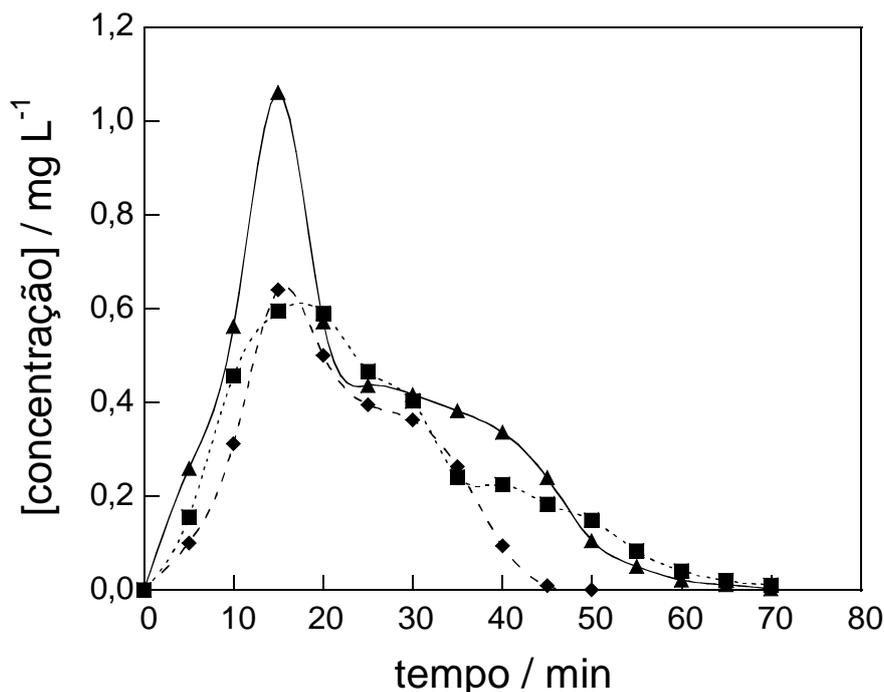


FIGURA 4.41 – Evolução dos intermediários aromáticos: (▲) 4-cloro-2-metilfenol, (◆) metilhidroquinona e (■) metil-*p*-benzoquinona detectados por cromatografia líquida de fase reversa vs. tempo de eletrólise, via processo de FEFS, de 10 L de solução de MCPA 186 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e a 35 °C, empregando-se as condições otimizadas: 5,0 A, 1,0 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 3,0.

Como já mencionado, a cromatografia líquida por exclusão iônica foi empregada na identificação e quantificação dos ácidos carboxílicos presentes nas soluções eletrolisadas nas condições ótimas de operação do processo FEFS. Para essas soluções, que continham inicialmente o herbicida MCPA, os cromatogramas obtidos mostraram picos típicos atribuídos aos ácidos oxálico ($t_R = 6,98$ min), tartrônico ($t_R = 7,96$ min), maleico ($t_R = 8,20$ min), málico ($t_R = 9,50$ min), succínico ($t_R = 11,7$ min), glicólico ($t_R = 13,0$ min), fórmico ($t_R = 13,7$ min) e fumárico ($t_R = 14,7$ min). O aparecimento do ácido glicólico é esperado durante a produção do 4-cloro-2-metilfenol, enquanto que os ácidos maleico, fumárico, málico, succínico e tartrônico podem ser formados após clivagem dos anéis benzênicos dos compostos orgânicos aromáticos (BRILLAS *et al.*, 2009; DIAGNE *et al.*, 2007; BRILLAS *et al.*, 2010). A oxidação destes ácidos leva então a formação dos ácidos oxálico e fórmico, os quais são por sua vez diretamente mineralizados a CO₂. Nas condições

RESULTADOS E DISCUSSÃO

experimentais testadas, os íons Fe^{3+} gerados pela reação de Fenton (eq. 2.11) formam complexos com todos os ácidos carboxílicos presentes na solução, os quais praticamente não são mineralizados pela ação dos radicais $\cdot\text{OH}$ sob condições EF, porém sendo rapidamente foto-descarboxilados pela luz UV conforme equação (4.1) (FLOX *et al.*, 2007; BRILLAS *et al.*, 2003; BRILLAS *et al.*, 2007; Brillas *et al.*, 2009; ZUO & HOIGNÉ, 1992; GUINEA *et al.*, 2010, RUIZ *et al.*, 2011). A rápida remoção destes compostos, sob as condições ótimas de operação do processo FEFS, é apresentada na Figura 4.42a. Como pode ser visto nesta figura, os ácidos oxálico, fórmico, succínico, glicólico e tartrônico são acumulados em concentrações de 12, 12, 22, 25 e 41 mg L^{-1} , respectivamente. Na sequência, formam então os complexos com íons Fe^{3+} , sendo, em seguida, completamente removidos em 100–120 min de eletrólise. Em contraste, o ácido málico, após alcançar a concentração máxima de 37 mg L^{-1} e formar complexo com os íons Fe^{3+} , persiste por pouco tempo, sendo removido completamente em apenas 50 min de eletrólise. A evolução dos ácidos maleico e fumárico não é apresentada na Figura 4.42a, visto que foram acumulados em concentrações de apenas 0,3 e 0,2 mg L^{-1} , respectivamente. Embora presentes em pequenas concentrações, os complexos Fe^{3+} -maleato e Fe^{3+} -fumarato desapareceram totalmente do meio somente após 110 min de eletrólise. Estes resultados demonstram o alto poder e eficácia da luz UV fornecida pela radiação solar para a remoção rápida de complexos Fe^{3+} -carboxilatos, levando desta forma a um aumento da habilidade oxidativa dos processos FEFS.

A mineralização do herbicida MCPA ($M = 200,6 \text{ g mol}^{-1}$) também é acompanhada pela perda de cloro presente na sua molécula na forma de íons cloreto (32,9 mg L^{-1}), como confirmada por cromatografia líquida de troca iônica. A Figura 4.42b mostra que estes íons são continuamente acumulados até um valor de concentração de 28,7 mg L^{-1} , após 140 min de eletrólise, o que corresponde a 87% do cloro presente inicialmente. Visto que os íons cloreto liberados são estáveis em uma célula eletroquímica contendo o eletrodo de Pt/O_2 sob condições FEF (BRILLAS *et al.*, 2007; BRILLAS *et al.*, 2003), pode-se inferir que 13% do cloro inicial (4,3 mg L^{-1}) estão presentes na solução final eletrolisada como cloro-derivados estáveis, correspondendo desta forma a uma fração dos 20 mg L^{-1} de COT presentes na solução final (Figura 4.39).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

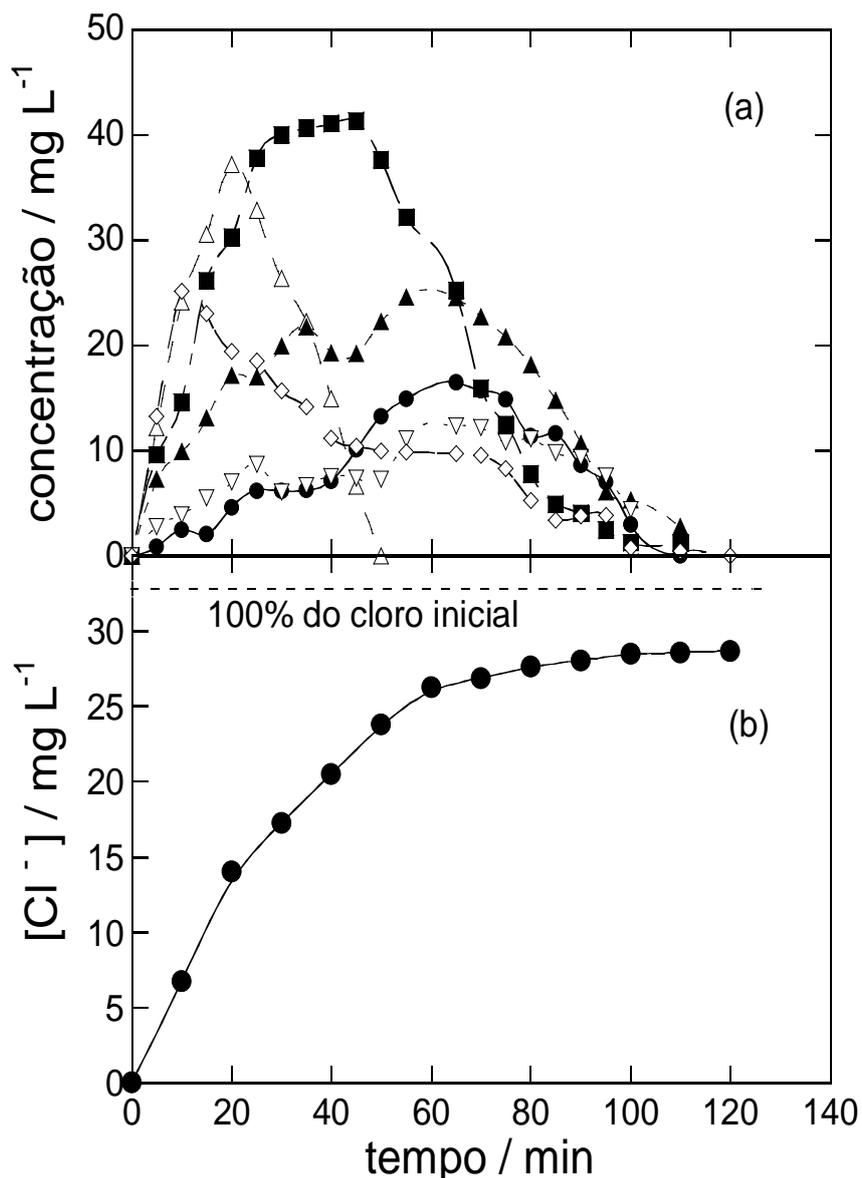


FIGURA 4.42 – Evolução (a) dos ácidos carboxílicos: (▲) succínico, (△) málico, (■) tartrônico, (◇) glicólico, (●) oxálico e (▽) fórmico detectados por cromatografia líquida por exclusão iônica e (b) concentração dos íons Cl⁻ detectados por cromatografia líquida de troca iônica vs. tempo de eletrólise, via processo de FEFS, de 10 L de solução de MCPA 186 mg L⁻¹ (100 mg L⁻¹ em COT) em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e a 35 °C, empregando-se as condições otimizadas: 5,0 A, 1,0 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 3,0.

4.3.4. SEQUÊNCIA DE REAÇÃO PROPOSTA PARA A DEGRADAÇÃO DO MCPA

Dos produtos detectados acima, uma sequência de reação plausível para a degradação do herbicida MCPA, via processo FEFS, foi proposta e está representada na Figura 4.43. Na degradação do herbicida, supõe-se que os compostos aromáticos são oxidados pelos radicais $\cdot\text{OH}$ presentes no interior da solução e gerados principalmente pelas reações de Fenton (eq. 2.11) e foto-Fenton (eq. 2.16), enquanto que os complexos Fe^{3+} -carboxilatos são lentamente destruídos por estes radicais e rapidamente foto-decompostos pela radiação UV fornecida pelos raios solares. Visando simplificar a representação do mecanismo, somente as fotólises dos complexos Fe^{3+} -oxalato e Fe^{3+} -formiato foram representadas.

De acordo com o mecanismo proposto, a degradação do herbicida MCPA é iniciada pelo ataque dos radicais $\cdot\text{OH}$ à ligação C(1)-O do MCPA, levando a formação do 4-cloro-2-metilfenol e do ácido glicólico. Então, a hidroxilação do 4-cloro-2-metilfenol libera, por meio de descloração, íons cloreto e a metilhidroquinona, a qual é desidrogenada, gerando a metil-*p*-benzoquinona. A subsequente hidroxilação deste último composto produz uma mistura dos ácidos maleico, fumárico, málico, succínico e tartrônico, os quais são convertidos nos ácidos oxálico e fórmico. Estes dois ácidos também são formados da oxidação do ácido glicólico gerado inicialmente. A fotodescarboxilação dos complexos Fe^{3+} -oxalato e Fe^{3+} -formiato levam, finalmente, à formação de CO_2 com a simultânea regeneração de íons Fe^{2+} (SUN & PIGNATELLO, 1993; ZUO & HOIGNÉ, 1992). Outros compostos indefinidos e mais persistentes provavelmente são também produzidos, prevenindo desta forma a total mineralização do MCPA.

Note-se que a degradação do herbicida MCPA, conforme a sequência descrita na Figura 4.4, é conseguida em apenas 60 min de tratamento FEFS, enquanto que a maioria dos ácidos carboxílicos gerados é acumulada (vide Figura 4.42a). Enquanto a solução de MCPA tratada por 20 min de eletrólise contém 89 mg L^{-1} de COT (Figura 4.39), os teores de COT correspondentes ao herbicida, produtos aromáticos e ácidos carboxílicos são 18, 1,1 e 39 mg L^{-1} , como deduzidos das Figuras 4.40, 4.41 e 4.42a, respectivamente. Isto significa que os ácidos carboxílicos

RESULTADOS E DISCUSSÃO

gerados contribuem com 44% do COT da solução, indicando desta forma que são os principais produtos formados durante o processo de mineralização do MCPA.

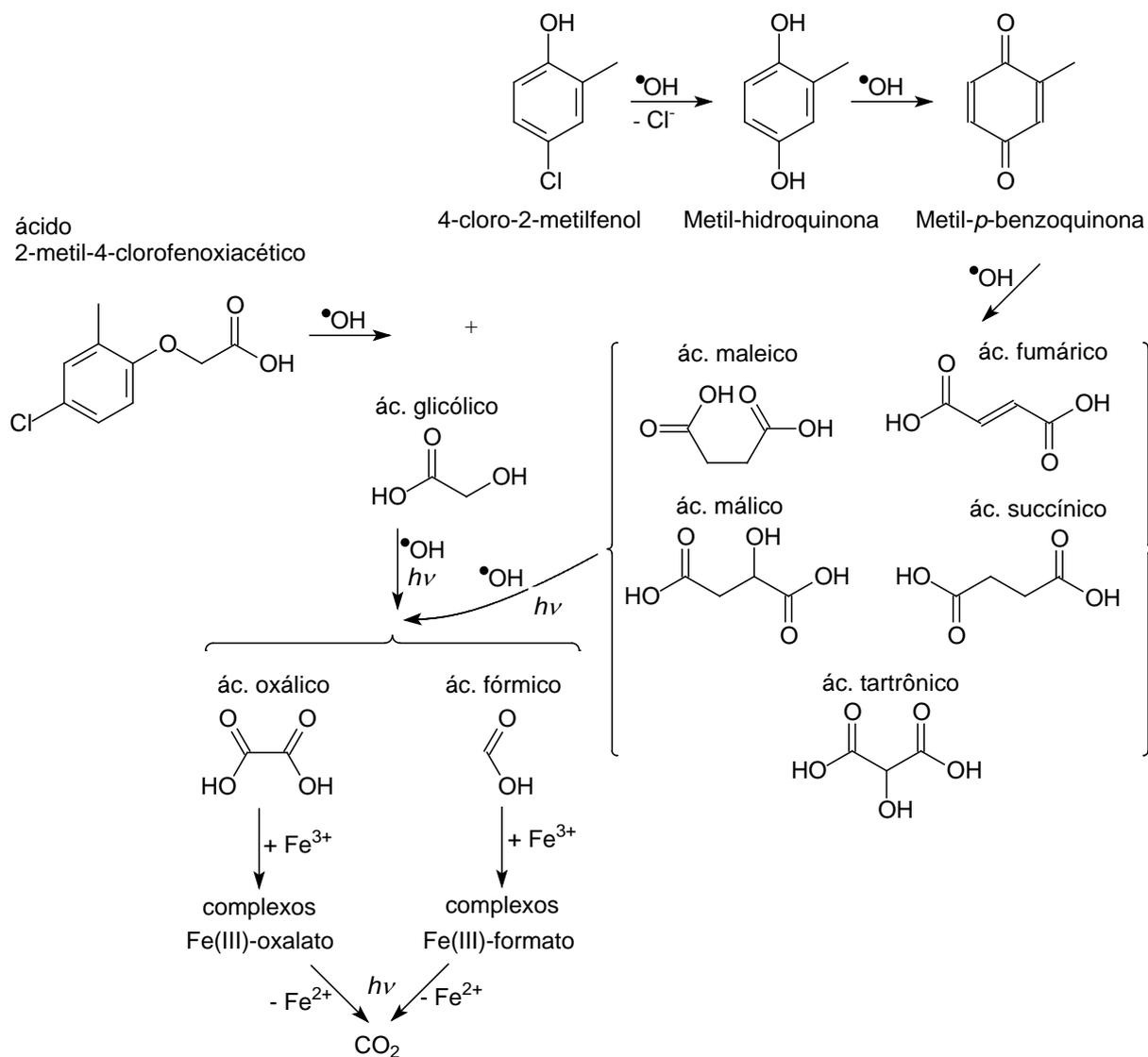


FIGURA 4.43 – Sequência de reação proposta para a degradação do herbicida MCPA (ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético) via processo FEFs.

5. CONCLUSÕES

Como descrito, no presente trabalho foi desenvolvido, empregando-se os processos eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton por irradiação artificial (FEF) e solar (FEFS) e também métodos estatísticos multivariados (planejamentos fatoriais e metodologia de superfície de resposta), metodologias ambientalmente amigáveis para a degradação de efluentes dos seguintes compostos orgânicos: o corante AR 29 – *vermelho ácido 29*, o fármaco *paracetamol* e o herbicida *MCPA – ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético*. Portanto, a seguir são apresentadas as conclusões obtidas, separadamente, para cada um dos compostos orgânicos investigados, bem como as conclusões gerais.

- **Degradação do corante AR 29**

A partir dos resultados obtidos com a degradação, realizada em célula eletroquímica termostatizada, de 100 mL de solução contendo 244 mg L⁻¹ do corante AR 29 em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e a 35 °C, empregando-se três processos oxidativos avançados, constatou-se um maior poder oxidativo para o processo FEF, seguido pelo EF e pela oxidação anódica direta. Ademais, os processos FEF e EF foram muito mais eficientes na remoção da cor das soluções contendo o corante do que o de oxidação anódica, apresentando valores de eficiência de descoloração 98, 90 e 16% após 30 min de eletrólise, respectivamente. Estes resultados indicam que os radicais [•]OH presentes no interior da solução foram os principais responsáveis pela remoção da cor da solução contendo o AR 29 e que a radiação UV também contribuiu para a remoção da cor devido ao favorecimento da fotólise do peróxido de hidrogênio, a qual levou à formação adicional de radicais [•]OH na solução.

Comportamento similar foi observado quando o teor de COT – carbono orgânico total remanescente foi analisado como resposta. Assim, maior remoção de COT foi conseguida, após 120 min de eletrólise, pelo processo FEF, seguida pelos processos EF e oxidação anódica, com os seguintes valores de remoção de COT, respectivamente: 95, 77 e 70%. Já os valores de ECM – eficiência de corrente de mineralização obtidos para os processos FEF, EF e oxidação anódica foram próximos de 40, 28 e 15 % com valores de CE – consumo energético iguais a 8,5, 4,2 e 3,0 kW h kg⁻¹ COT, respectivamente.

CONCLUSÕES

A partir do estudo da influência dos parâmetros experimentais na degradação do corante AR 29, empregando-se somente os processos EF e FEF, observou-se que uma maior corrente empregada proporciona, como esperado, um maior valor de remoção de COT, em função da maior geração de radicais $\cdot\text{OH}$ pela reação de Fenton. A concentração inicial do catalisador Fe^{2+} empregada desfavoreceu a remoção de COT presente em solução. Os maiores valores de remoção de COT foram obtidos para a menor concentração de Fe^{2+} . Por outro lado, os melhores resultados para a remoção de COT foram obtidos para valores de pH da solução no intervalo de 2–3, o que está de acordo com o esperado para os processos Fenton.

Empregando-se as condições otimizadas (300 mA; Fe^{2+} 0,2 mmol L⁻¹ e pH 3,0) para a degradação do corante AR 29 pelo processo FEF, foi obtida uma remoção de 98% do COT, após 6 h de eletrólise. Nestas mesmas condições, também foi obtido, tanto por espectrofotometria como por cromatografia líquida, que o decaimento da concentração do corante AR 29 segue uma lei de velocidade de reação de pseudo primeira ordem, gerando tetrahidroxi-*p*-benzoquinona e outros produtos aromáticos não identificados. A quebra desses produtos aromáticos levou à formação de diversos ácidos carboxílicos identificados, os quais formaram complexos com os íons Fe^{3+} presentes em solução, sendo, em seguida, fotodescarboxilados pela ação da radiação UV fornecida pela lâmpada e completamente mineralizados. Além disso, a fotodescarboxilação do ácido oxâmico também levou à formação dos íons NO_3^- e NH_4^+ , cujos valores de concentração resultaram em cerca de 65% do nitrogênio presente inicialmente no corante.

Finalmente, foram identificados e quantificados os ácidos oxálico e oxâmico após degradação da solução do corante AR 29, empregando-se os processos de oxidação anódica, EF e FEF. Dos resultados obtidos para estes três processos, chegou-se a conclusão de que o processo FEF é o mais eficiente para a degradação destes ácidos devido a sua capacidade de fotodescarboxilação pela ação da radiação UV.

- ***Degradação do fármaco paracetamol***

A partir dos resultados obtidos para a degradação do fármaco paracetamol, empregando-se o processo FEFS – fotoeletro-Fenton por irradiação

CONCLUSÕES

solar em uma planta piloto de fluxo com capacidade de 10 L, foi demonstrado que o planejamento fatorial composto central e a MSR – metodologia de superfície de resposta auxiliaram na otimização das condições experimentais investigadas. Para soluções de paracetamol 157 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, sob recirculação contínua de 180 L h^{-1} e exposta a uma radiação de intensidade média de 32 W m^{-2} , foram obtidas as seguintes condições ótimas após 120 min de eletrólise: corrente de 5,0 A, concentração de Fe^{2+} de $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$ e pH 3,0. Sob estas condições, o teor de COT foi reduzido em 75% com um custo energético de $75 \text{ kW h kg}^{-1} \text{ COT}$ ($7,0 \text{ kW h m}^{-3}$) e uma eficiência de corrente de mineralização de 71%. Uma remoção de COT máxima e igual a 80% foi alcançada em 150 min de eletrólise com conversão de 79% do nitrogênio inicial em íons NH_4^+ . Nas condições ótimas, o decaimento da concentração de paracetamol também seguiu uma cinética de pseudo primeira ordem. Ademais, foram detectados e quantificados os seguintes aromáticos formados após ataque dos radicais $\cdot\text{OH}$ formados principalmente pelas reações de Fenton e foto-Fenton: hidroquinona, *p*-benzoquinona, 1,2,4-trihidroxibenzeno, 2,5-dihidroxi-*p*-benzoquinona e tetrahidroxi-*p*-benzoquinona. A oxidação desses aromáticos, após clivagem de seus anéis benzênicos, gerou a mistura dos ácidos maleico, fumárico, succínico e láctico, os quais foram, em seguida, transformados nos ácidos oxálico e fórmico. O ácido oxâmico também foi gerado da degradação da acetamida, a qual foi liberada pela degradação do paracetamol. Também foi constatado que todos os ácidos carboxílicos formaram complexos com os íons Fe^{3+} , sendo rapidamente fotolisados pela ação da radiação UV fornecida pela luz solar, com exceção do oxalato, que persistiu por maior tempo. Finalmente, a total mineralização do paracetamol não foi alcançada, provavelmente devido a formação de derivados nitrogenados e outros produtos não detectados, os quais não foram destruídos nem pelos radicais $\cdot\text{OH}$ nem pela radiação UV.

- ***Degradação do herbicida MCPA***

Da mesma forma que para o fármaco paracetamol, a utilização do planejamento fatorial composto central e a MSR – metodologia de superfície de resposta auxiliaram na otimização das condições experimentais investigadas para a degradação de soluções do herbicida MCPA 186 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, sob recirculação contínua de 180 L h^{-1} e exposta a uma radiação de

CONCLUSÕES

intensidade média de 32 W m^{-2} , empregando-se o processo FEFS – fotoeletro-Fenton por irradiação solar em uma planta piloto de fluxo com capacidade de 10 L. Para as condições ótimas (corrente de 5,0 A, concentração de Fe^{2+} de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e pH 3,0) e em 120 min de eletrólise o teor de COT foi reduzido a 75% do seu valor inicial, com uma eficiência de corrente de mineralização de 71% e um consumo energético de $87,7 \text{ kW h kg}^{-1}$ ($6,6 \text{ kW h m}^{-3}$). Após 140 min de eletrólise, uma remoção de 80% do COT inicial foi obtida com conversão de 88% do cloro presente inicialmente na forma de íons Cl^- . Ademais, o decaimento da concentração do MCPA também seguiu uma cinética de pseudo primeira ordem, originando o 4-cloro-2-metilfenol e o ácido glicólico. A posterior oxidação do 4-cloro-2-metilfenol gerou a metil-hidroquinona e o metil-*p*-benzoquinona. A clivagem do anel benzênico deste último composto aromático levou à formação dos ácidos maleico, fumárico, málico, succínico e tartrônico, os quais foram subsequentemente transformados, baseado em mecanismo proposto, nos ácidos oxálico e fórmico.

A partir dos resultados obtidos, conclui-se também que enquanto os compostos aromáticos são principalmente destruídos pelos radicais $\cdot\text{OH}$ presentes no interior da solução, os ácidos carboxílicos formam complexos com os íons Fe^{3+} , os quais são rapidamente fotolisados pela luz UV fornecida pela radiação solar. Finalmente, conclui-se que a mineralização total do MCPA foi impedida provavelmente em função da formação, na solução eletrolisada, de outros produtos não detectados e mais persistentes.

- **Conclusões gerais**

De forma geral, a partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o radical $\cdot\text{OH}$ foi o principal agente oxidante para a degradação dos três compostos orgânicos investigados. Além disso, verificou-se que todos os ácidos carboxílicos formados como produtos da degradação dos compostos orgânicos foram eficientemente fotolisados pela ação da radiação UV, seja proveniente de fonte artificial ou da luz solar. Adicionalmente, o processo FEF se mostrou extremamente eficiente para a degradação de soluções contaminadas com os compostos orgânicos investigados. Finalmente, a partir da identificação e quantificação de diversos produtos de oxidação, foram propostos mecanismos plausíveis para a degradação dos três compostos orgânicos investigados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI, H. "Biodegradation of Synthetic Dyes - A Review". *Water Air Soil Pollut.*, **213**:251, 2010.

ALMEIDA, L. C.; GARCIA-SEGURA, S.; BOCCHI, N. & BRILLAS, E. "Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology". *Appl. Catal. B: Environ.*, **103**:21, 2011.

ALMEIDA, L. C.; GASPAROTTO, L. H. S.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C. & BIAGGIO, S. R. "Galvanostatic Pb(II) removal from a simulated wastewater by using a stainless-steel wool cathode in a flow-through cell: a factorial-design study". *J. Appl. Electrochem.*, **38**:167, 2008.

ANDRADE, L. S.; TASSO, T. T.; SILVA, D. L.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye". *Electrochim. Acta*, **54**:2024, 2009.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R. & VOGNA, D. "Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system". *Water Res.*, **37**:993, 2003.

BADELLINO, C.; RODRIGUES, C. A. & BERTAZZOLI, R. "Oxidation of herbicides by in situ synthesized hydrogen peroxide and fenton's reagent in an electrochemical flow reactor: study of the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid". *J. Appl. Electrochem.*, **37**:451, 2007.

BADELLINO, C.; RODRIGUES, C. A. & BERTAZZOLI, R. "Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid". *J. Hazard. Mater.*, **137**:856, 2006.

BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2a. ed., Porto Alegre, Bookman, 2002. 622 p.

BENITEZ, F. J.; ACERO, J. L.; REAL, F. J. & ROMAN, S. "Oxidation of MCPA and 2,4-D by UV radiation, ozone, and the combinations UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂". *J. Environ. Sci. Health B*, **39**:393, 2005.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S. & ESCALEIRA, L. A. "Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry", *Talanta* **76**:965, 2008.

BIZUIK, M.; PRZYJAZNY, A.; CZERWINSKI, J. & WIERGOWSKI, M.; "Occurrence and determination of pesticides in natural and treated waters". *J. Chromatogr. A*, **754**:103, 1996.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOUDREAU, J.; BEJAN, D. & BUNCE, N. J. "Competition between electrochemical advanced oxidation and electrochemical hypochlorination of acetaminophen at boron-doped diamond and ruthenium dioxide based anodes". *Can. J. Chem.*, **88**:418, 2010.

BOUND, J. P. & VOULVOULIS, N. "Household disposal of pharmaceutical as a pathway for aquatic contamination in the United Kingdom". *Environ. Health Perspect.*, **113**:1705, 2005.

BOYE, B.; BRILLAS, E.; MARSELLI, B.; MICHAUD, P. A.; COMNINELLIS, Ch.; FARNIA, G. & SANDONÀ G. "Electrochemical incineration of chloromethylphenoxy herbicides in acid medium by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode". *Electrochim. Acta*, **51**(14):2872, 2006.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. & HUNTER, W. G. *Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*. 1a. ed., New York, John Wiley & Sons, 1978. 653 p.

BRILLAS, E.; BAÑOS, M. A.; SKOUMAL, M.; CABOT, P. L.; GARRIDO, J. A & RODRÍGUEZ, R. M. "Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes". *Chemosphere*, **68**:199, 2007.

BRILLAS, E.; BOYE, B.; SIRÉS, I.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; ARIAS, C.; CABOT, P. L. & COMNINELLIS, C. "Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode". *Electrochim. Acta*, **49**:4487, 2004.

BRILLAS, E.; CABOT, P.L & CASADO, J. "Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants Environmental and Industrial Applications". Nova Iorque, Marcel Dekker, 2003. 235 p.

BRILLAS, E.; GARCIA-SEGURA, S.; SKOUMAL, M. & ARIAS, C. "Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes". *Chemosphere*, **79** (6):605, 2010.

BRILLAS, E.; MUR, E.; SAULEDA, R.; SANCHEZ, L.; PERAL, J.; DOMENECH, X. & CASADO, J. "Aniline Mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectron-Fenton processes". *Appl. Catal. B: Environ.*, **16**:31, 1998.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I. & OTURAN, M.A. "Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry". *Chem. Rev.*, **109**:6570, 2009.

BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S. & NETO, B. B. *Statistical Design-Chemometrics*, Amsterdam, Elsevier, 2006. 412 p.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CABRAL, M. G.; VIEGAS, C. A.; TEIXEIRA, M. C. & SÁ-CORREIA I. "Toxicity of chlorinated phenoxyacetic acid herbicides in the experimental eukaryotic model *Saccharomyces cerevisiae*: role of pH and of growth phase and size of the yeast cell population". *Chemosphere*, **51**:47, 2003.

CAÑIZARES, P.; MARTÍNEZ, F.; JIMÉNEZ, C.; LOBATO, J. & RODRIGO, M.A. "Coagulation and electrocoagulation of wastes polluted with dyes". *Environ. Sci. Technol.* **40**:6418, 2006.

CARROTT, P. J. M.; MOURAO, P. A. M.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L. & GONCALVES, E. M. "Separating surface and solvent effects and the notion of critical adsorption energy in the adsorption of phenolic compounds by activated carbons". *Langmuir*, **21**:11863, 2005.

CASADO, J.; FORNAGUERA, J. & GALÁN, M. I. "Pilot scale mineralization of organic acids by electro-Fentons® process plus sunlight exposure". *Water Res.*, **40**:2511, 2006.

COMNINELLIS, Ch. "ElectroCatal. in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment". *Electrochim. Acta*, **39**:1857, 1994.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente do Ministério do Meio Ambiente. Resolução no. 357 de 17 de março de 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 10 jul. 2011.

CRUZ-GONZALEZ, K.; TORRES-LOPEZ, O.; GARCIA-LEON, A.; GUZMAN-MAR, J. L.; REYES, L. H.; HERNANDEZ-RAMIREZ, A. & PERALTA-HERNANDEZ, J. M. "Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decolorization by electro-Fenton process using BDD cathode". *Chem. Eng. J.*, **160**:199, 2010.

CUI, Y.; LI, X. & CHEN, G. "Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes". *Water Res.*, **43** (7):1968, 2009.

DANIS, T. G.; ALBANIS, T. A.; PETRAKIS, D. E. & POMONIS, P. J. "Removal of chlorinated phenols from aqueous solutions by adsorption on alumina pillared clays and mesoporous alumina aluminum phosphates". *Water Res.*, **32**:295, 1998.

DIAGNE, M.; OTURAN, N. & OTURAN, M. A. "Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent". *Chemosphere*, **66**:841, 2007.

DONALD, D. B.; CESSNA, A. J.; SVERKO, E. & GLOZIER, N. E. "Pesticides in surface drinking water supplies of the northern Great Plains". *Environ. Health Perspect.*, **115**:1183, 2007.

EPA - United States Environ. Protection Agency. *Water*. Disponível em: <http://www.epa.gov/gateway/learn/water.html>. Acesso em: 10 jul. 2011.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ESPLUGAS, S.; BILA, D. M.; KRAUSE, L. G. T. & DEZOTTI, M. "Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal cares products (PPCPs) in water effluents". *J. Hazard. Mater.*, **149** (3):631, 2007.
- FATTA-KASSINOS, D.; MERIC, S. & NIKOLAOU, A. "Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future Res.". *Anal. Bioanal. Chem.*, **399**:251, 2011.
- FLOX, C.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; ARIAS, C. & BRILLAS, E. "Solar photoelectro-Fenton degradation of cresols using a flow reactor with a boron-doped diamond anode". *Appl. Catal. B: Environ.*, **75**:17, 2007.
- FORGACS, E.; CSERHÁTI, T. & OROS, G. "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review". *Environ. Int.* **30**:953, 2004.
- FORTI, J. C.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. & BERTAZZOLI, R. "Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide on oxygen-fed graphite/PTFE electrodes modified by 2-ethylanthraquinone". *J. Electroanal. Chem.*, **601**:63, 2007.
- FRIJTERS, C. T. M. J.; VOS, R. H.; SCHEFFER, G. & MULDER, R. "Decolorizing and detoxifying textile wastewater, containing both soluble and insoluble dyes, in a full scale combined anaerobic/aerobic system". *Water Res.* **40**:1249, 2006.
- FU, Y. Z. & VIRARAGHAVAN, T. "Fungal decolorization of dye wastewaters: a review". *Bioresour. Technol.* **79**:251, 2001.
- FUJISHIMA, A.; RAO, T. N. & TRYK, D. A. "Titanium dioxide photocatalysis". *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **1**:1, 2000.
- GANDINI, D.; MAHE, E.; MICHAUD, P. A.; HAENNI, W.; PERRET, A. & COMNINELLIS, CH. "Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment". *J. Appl. Electrochem.*, **30**:1345, 2000.
- GARCIA-SEGURA, S. & BRILLAS, E. "Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode". *Water Res.*, **45**:2975, 2011.
- GERNJAK, W.; FUERHACKER, M.; FERNÁNDEZ-IBAÑEZ, P.; BLANCO, J. & MALATO, S. "Solar photo-Fenton treatment – Process parameters and process control". *Appl. Catal. B: Environ.*, **64**:121, 2006.
- GREGORY, J. *Particles in Water: Properties and Processes*, Boca Raton, CRC Press, 2006. 200 p.
- GUIMARÃES, J. R. P. F. "Disruptores endócrinos no meio ambiente: um problema de saúde pública e ocupacional". Disponível em: www.acpo.org.br/disruptores_endocrinos. Acesso em: 13 abr. 2011.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GUINEA, E.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; ARIAS, C.; CABOT, P. L. & BRILLAS, E. "Solar photoassisted anodic oxidation of carboxylic acids in presence of Fe^{3+} using a boron-doped diamond electrode". *Appl. Catal. B: Environ.*, **89**:459, 2009.

GUINEA, E.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. L.; ARIAS, C.; CENTELLAS, F. & BRILLAS, E. "Degradation of the fluoroquinolone enrofloxacin by electrochemical advanced oxidation processes based on hydrogen peroxide electrogeneration". *Electrochim. Acta*, **55**:2101, 2010.

GUPTA, V. K. & SUHAS. "Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review". *J. Environ. Manage.*, **90**:2313, 2009.

HAI, F. I.; YAMAMOTO, K. & FUKUSHI, K., "Hybrid treatment systems for dye wastewater". *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* **37**:315, 2007.

HAMMAMI, S.; OTURAN, N.; BELLAKHAL, N.; DACHRAOUI, M. & OTURAN, M. A. "Oxidative degradation of direct orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode: Application of the experimental design methodology". *J. Electroanal. Chem.*, **610**:75, 2007.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T; CHOI W. & BAHNEMANN, D. W. "Environ. applications of semiconductor photocatalysis". *Chem. Rev.*, **95** (1):69, 1995.

HOLLENDER, J.; ZIMMERMANN, S. G.; KOEPKE, S.; KRAUSS, M.; McARDELL, C. S.; ORT, C.; SINGER, H.; VON GUNTEN, U. & SIEGRIST, H. "Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration". *Environ. Sci. & Technol.*, **43** (20):7862, 2009.

HUANG, Y. H.; HSUEH, C. L.; HUANG, C. P.; SU, L. C. & CHEN, C. Y. "Adsorption thermodynamic and kinetic studies of Pb(II) removal from water onto a versatile Al_2O_3 -supported iron oxide". *Sep. Purif. Technol.*, **55**:23, 2007.

IGLESIAS, A.; LÓPEZ, R.; GONDAR, D.; ANTELO, J.; FIOL, S. & ARCE, F. "Adsorption of MCPA on goethite and humic acid-coated goethite". *Chemosphere*, **78**:1403, 2010.

IMAMURA, K.; IKEDA, E.; NAGAYASU, T.; SAKIYAMA, T. & NAKANISHI, K. "Adsorption behavior of methylene blue and its congeners on a stainless steel surface". *J. Colloid Interface Sci.* **245**:50, 2002.

IRMAK, S.; YAVUZ, H. I. & ERBATUR, O. "Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes". *Appl. Catal. B: Environ.*, **63**:243, 2006.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ISARAIN-CHÁVEZ, E.; ARIAS, C.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R. M.; GARRIDO, J. A. & BRILLAS, E. "Mineralization of the drug β -blocker atenolol by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using an air-diffusion cathode for H_2O_2 electrogeneration combined with a carbon-felt cathode for Fe^{2+} regeneration". *Appl. Catal. B: Environ.*, **96**:361, 2010.
- JIN, X.; LIU, G.; XU, Z. & YAO, W. "Decolorization of a dye industry effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6". *Appl. Microb. Biotechnol.*, **74**:239, 2007.
- JÜTTNER, K.; GALLA, U. & SCHMIEDER, H. "Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry". *Electrochim. Acta*, **45**:2575, 2000.
- KALYANI, D. C.; TELKE, A. A.; DHANVE, R. S. & JADHAV, J. P. "Ecofriendly biodegradation and detoxification of Reactive Red 2 textile dye by newly isolated *Pseudomonas* sp. SUK1". *J. Hazard. Mater.*, 163:735, 2009.
- KAPALKA, A.; FÓTI, G. & COMNINELLIS, Ch. "Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment". *J. Appl. Electrochem.*, **38**:7, 2008.
- KHATAEE, A. R.; ZAREI, M. & MORADKHANNEJHAD, L. "Application of response surface methodology for optimization of azo dye removal by oxalate catalyzed photoelectro-Fenton process using carbon nanotube-PTFE cathode". *Desalination*, **258**:112, 2010.
- KOIFMAN, S.; KOIFMAN, R. J. & MEYER, A. "Human reproductive system disturbances and pesticide exposure in Brazil". *Cadernos de Saúde Pública*, **18**:435, 2002.
- KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B. & BUXTON, H. T. "Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000: a national reconnaissance". *Environ. Sci. Technol.*, **36** (6):1202, 2002.
- KRAFT, A.; STADELMANN, M. & BLASCHKE, M. "Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process". *J. Hazard. Mater.*, **B103**:247, 2003.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. D. & DURÁN, N. "Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis". *Quím. Nova*, **25**:78, 2002.
- KURBUS, T.; SLOKAR, Y. M. & LE MARECHAL, A. M. "The study of the effects of the variables on H_2O_2 /UV decoloration of vinilsulfone dye". *Dyes Pigm.*, **54**:67, 2002.
- LANÇAS, F. M.; M, F.; DÓREA, H. S. & BARBIRATO, M. A. "Método multiresíduo com extração em fase sólida para análise de diazinon, malation, pirazofós e permetrina em limão tahiti por HRGC/ECD". *Pesticidas*, **7**:109, 1997.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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*, **82**:1422, 2011.
- MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P. A.; RODRIGO, M. A. & COMNINELLIS, C. "Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, **150**:D79, 2003.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. & ANDRADE, L. S. "Electrocatalysis in wastewater treatment: Recent mechanism advances". *Quím. Nova*, **34** (5):850, 2011.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. & BRILLAS, E. "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. A general review". *Appl. Catal. B-Environ.*, **87**:105, 2009.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. & FERRO, S. "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes". *Chem. Soc. Rev.*, **35**:1324, 2006.
- MATTOS, I. L.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D. & FERNANDES, J. R. "Hydrogen peroxide: Importance and determination". *Quim. Nova*, **26** (3):373, 2003.
- MCKAY, G.; PORTER, J. F. & PRASAD, G. R. "The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials". *Water, Air, Soil, Pollut.*, **114**:423, 1999.
- MELGOZA, D.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A. & PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M., "Comparative efficiencies of the decolourisation of Methylene Blue using Fenton and photo-Fenton's reactions". *Photochem. Photobiol. Sci.*, **8**:596, 2009.
- MIGLIORINI, F. L.; BRAGA, N. A.; ALVES, S. A.; LANZA, M. R. V.; BALDAN, M. R. & FERREIRA, N. G. "Anodic Oxidation of Wastewater Containing the Reactive Orange 16 Dye Using Heavily Boron-Doped Diamond Electrodes". *J. Hazard. Mater.*, no prelo.
- MOHAN, N. & BALASUBRAMANIAN, N. "In situ electrocatalytic oxidation of acid violet 12 dye effluent". *J. Hazard. Mater.*, **136** (2):239, 2006.
- MONTEAGUDO, J. M.; DURAN, A. & LOPEZ-ALMODOVAR, C. "Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions". *Appl. Catal. B: Environ.*, **83**:46, 2008.
- MYERS, R. H. & MONTGOMERY, D. C. *Response Surface Methodology*, 2a ed., New York, Wiley, 2002. 824 p.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- NAKADA, N.; SHINOHARA, H.; MURATA, A.; KIRI, K.; MANAGAKI, S.; SATO, N. & TAKADA, H. "Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant". *Water Res.*, **41** (19):4373, 2007.
- NOGUEIRA, R. F. P. & JARDIM, W. F. "A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental". *Quím. Nova*, **21** (1):69, 1998.
- OLIVEIRA, F. H.; OSUGI, M. E.; PASCHOAL, F. M. M.; PROFETI, D.; OLIVI, P. & ZANONI, M. V. B. "Electrochemical oxidation of an acid dye by active chlorine generated using Ti/Sn(1-x)IrxO₂ electrodes". *J. Appl. Electrochem.*, **37**:583, 2007.
- OTURAN, M. A.; EDELAHI, M. C.; OTURAN, N.; KACEMI, K. E. & AARON, J. J. "Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process". *Appl. Catal. B: Environ.*, **97**:82, 2010.
- OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; EDELAHI, M. C.; PODVORICA, F. I. & KACEMI, K. E. "Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes". *Chem. Eng. J.*, **171**:127, 2011.
- ÖZCAN, A.; SAHIN, Y.; KOPARAL, A. S. & OTURAN, M. A. "Degradation of picloran by the electro-Fenton process". *J. Hazard. Mater.*, **153**:718, 2008a.
- ÖZCAN, A.; SAHIN, Y.; KOPARAL, A. S. & OTURAN, M. A. "Propham mineralization in aqueous medium by anodic oxidation using boron-doped diamond anode: Influence of experimental parameters on degradation kinetics and mineralization efficiency". *Water Res.*, **42** (12):2889, 2008b.
- PAGGA, U. & BROWN, D. "The degradation of dye stuffs. Part II. Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests". *Chemosphere*, **15**:479, 1986.
- PAGGA, U. & BROWN, D. "The degradation of dyestuffs: Part II. Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests". *Chemosphere*, **15**:479, 1986.
- PANIZZA, M & CERISOLA, G. "Application of diamond electrodes to electrochemical processes". *Electrochim. Acta*, **51** (2):191, 2005.
- PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants". *Chem. Rev.*, **109**:6541, 2009.
- PETROVIC, M.; GONZALEZ, S. & BARCELÓ, D. "Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water". *Trends Anal. Chem.*, **22**:685, 2003.
- PHAM, T. T. H.; BRAR, S. K.; TYAGI, R. D. & SURAMPALLI, R.Y. "Optimization of Fenton oxidation pre-treatment for *B. thuringiensis* – Based production of value added products from wastewater sludge". *J. Environ. Manage.*, **91**:1657, 2010.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E. & THOMAS, O. "Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters". *Dyes Pigm.*, **61**:121, 2004.

PRIMEL, E. G.; ZANELLA, R.; KURZ, M. H. S.; GONÇALVES, F. F.; MACHADO, S. O. & MARCHEZAN, E. "Pollution of water by herbicides used in the irrigated rice cultivation in the central area of Rio Grande do Sul state, Brazil: theoretical prediction and monitoring". *Quim. Nova*, **28** (4):605, 2005.

RAGNINI, C. A. R.; DI IGLIA, R. A. & BERTAZZOLI, R. "Considerações sobre a eletrogeração de peróxido de hidrogênio". *Quim. Nova*, **24** (2):252, 2001.

RAJESHWAR, K. & IBAÑEZ, J. G. *Fundamentals and application in pollution sensors and abatement*, São Diego, Academic Press, 1997. 776 p.

REICHARDT, K. *A Água Em Sistemas Agrícolas*. São Paulo, Editora Manóle, 1987. 188 p.

REUNGOAT, J.; ESCHER, B. I.; MACOVA, M. & KELLER, J. "Biofiltration of wastewater treatment plant effluent: Effective removal of pharmaceuticals and personal care products and reduction of toxicity". *Water Res.*, **45** (9):2751, 2011.

RODGERS, D. J.; JEDRAL, W. & BUNCE, N. J. "Electrochemical oxidation of chlorinated phenols". *Environ. Sci. Technol.*, **33**:1453, 1999.

RUIZ, E. J.; ARIAS, C.; BRILLAS, E.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A. & PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. "Mineralization of acid yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode". *Chemosphere*, **82**:495, 2011.

SABBIK, A.; JEANNOT, B. & RONDEAU, J. "Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters". *J. Chromatogr. A*. **885**:217, 2000.

SABESP - Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/site/fique-por-dentro/noticias-Detalhes.aspx?secaId=66&id=1963>. Acesso em: 10 jul. 2011.

SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J. & VAN LIER, J. B. "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic bioTechnol.". *Bioresour. Technol.*, **98**:2369, 2007.

SEBASTINE, I. M. & WAKEMAN, R. J. "Consumption and environmental hazards of pharmaceutical substances in the UK". *Process Saf. Environ. Prot.*, **81** (B4):229, 2003.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SHI, B. Y.; LI, G. H.; WANG, D. S.; FENG, C. H. & TANG, H. X. "Removal of direct dyes by coagulation: the performance of preformed polymeric aluminum species". *J. Hazard. Mater.*, **143**:567, 2007.

SIRÉS, I.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C. & BRILLAS, E. "Electrochemical Degradation of Paracetamol from Water by Catalytic Action of Fe^{2+} , Cu^{2+} , and UVA Light on Electrogenerated Hydrogen Peroxide". *J. Electrochem. Soc.* **153** (1):D1, 2006.

SIRÉS, I.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; BRILLAS, E.; OTURAN, N. & OTURAN, M. A. "Catalytic behavior of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene". *Appl. Catal. B: Environ.*, **72**:382, 2007.

SKOUMAL, M.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; RODRÍGUEZ, R. M.; GARRIDO, J. A. & BRILLAS, E. "Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe^{2+} , Cu^{2+} and UVA light". *Appl. Catal. B: Environ.*, **66** (3-4):228, 2006.

SKOUMAL, M.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; ARIAS, C. BRILLAS, E. "Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes". *Electrochim. Acta*, **54** (7):2077, 2009.

ŠOJIĆ, D.; DESPOTOVIĆ, V.; ABRAMOVIĆ, B.; TODOROVA, N.; GIANNAKOPOULOU, T. & TRAPALIS, C. "Photocatalytic Degradation of Mecoprop and Clopyralid in Aqueous Suspensions of Nanostructured N-doped TiO_2 ". *Molecules*, **15** (5):2994, 2010.

SUI, Q.; HUANG, J.; DENG, S.; CHEN, W. & YU, G. "Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in different biological wastewater treatment processes". *Environ. Sci. Technol.*, **45**:3341, 2011.

SUN, Y. F. & PIGNATELLO, J. J. "Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by iron(3+)/hydrogen peroxide/UV". *Environ. Sci. Technol.*, **27**:304, 1993.

TERNES, T. A. "Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers". *Water Res.*, **32** (11):3245, 1998.

TOOR, A. P.; VERMA, A.; JOTSHI, C. K.; BAJPAI, P. K. & SINGH, V. "Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/ TiO_2 in a shallow pond slurry reactor". *Dyes Pigm.*, **68**:53, 2006.

TORRES, R. A.; NIETO, J. I.; COMBET, E.; PÉTRIER, C. & PULGARIN, C. "Influence of TiO_2 concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water". *Appl. Catal. B: Environ.*, **80**:168, 2008.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

UNEP – United Nations Environment Programme. *Freshwater in Europe*. Disponível em: http://www.grid.unep.ch/product/publication/freshwater_europe/ecosys.php. Acesso em: 10 jul. 2011.

USGS - United States Geological Survey. *O ciclo da água*. Disponível em: <http://ga.water.usgs.gov/edu/watercycleportuguese.html>. Acesso em: 10 jul. 2011.

VAN DER ZEE, F. P. & VILLAVERDE, S. “Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes – a short review of bioreactor studies”. *Water Res.*, **39**:1425, 2005.

VENTURA, A.; JACQUET, G.; BERMOND, A. & CAMEL, V. “Electrochemical generation of the Fenton’s reagent: application to atrazine degradation”. *Water Res.*, **36**:3517, 2002.

VERGILI, I. & BARLAS, H. “Removal of 2,4-D, MCPA and Metalaxyl from water using Lewatit VP OC 1163 as sorbent”. *Desalination*, **249**:1107, 2009.

VILLELA, S. M. & MATTOS, A. *Hidrologia Aplicada*. São Paulo, McGraw-Hill do Brasil, 1975. 245 p.

WAISSMANN, W. “Health surveillance and endocrine disruptors”. *Cadernos de Saúde Pública*, **18** (2), 2002.

WANG, A.; QU, J.; LIU, H. & RU, J. “Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by photoelectro-Fenton process using an activated carbon fiber cathode”. *Appl. Catal. B: Environ.*, **84**:393, 2008.

WANG, S.; LI, H.; XIE, S.; LIU, S. & XU, L. “Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment”. *Chemosphere*, **65**:82, 2006.

WANG, W.; SILVA, C. G. & FARIA, J. L. “Photocatalytic degradation of Chromotrope 2R using nanocrystalline TiO₂/activated-carbon composite catalysts”. *Appl. Catal. B: Environ.*, **70**:470, 2007.

WATERSTON, K.; WANG, J. W.; BEJAN, D. & BUNCE, N. J. “Electrochemical waste water treatment: Electrooxidation of acetaminophen”. *J. Appl. Electrochem.*, **36**:227, 2006.

WEN, T.Y. & WAN, C. C. “Kinetics of photocatalytic oxidation of phenol on TiO₂ surface”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **69**:241, 1992.

WWAP - World Water Assessment Programme. Disponível em: <http://www.unesco.org/water/wwap/>. Acesso em: 10 jul. 2011.

YANG, L.; YU, L. E. & RAY, M. B. “Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis”. *Water Res.*, **42** (13):3480, 2008.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

YUAN, X.; ZHUO, S. P.; XING, W.; CUI, H. Y.; DAI, X. D.; LIU, X. M. & YAN, Z. F. "Aqueous dye adsorption on ordered mesoporous carbons". *J. Colloid Interface Sci.*, **310**:83, 2007.

ZAREI, M.; KHATAEE, A. R.; ORDIKHANI-SEYEDLAR, R. & FATHINIA, M. "Photoelectro-Fenton combined with photocatalytic process for degradation of an azo dye using supported TiO₂ nanoparticles and carbon nanotube cathode: Neural network modeling". *Electrochim. Acta*, **55**:7259, 2010.

ZAREI, M.; NIAEI, A.; SALARI, D. & KHATAEE, A. "Application of response surface methodology for optimization of peroxi-coagulation of textile dye solution using carbon nanotube-PTFE cathode". *J. Hazard. Mater.*, **173**:544, 2010.

ZHAO, X., & HARDIN, I. "HPLC and spectrophotometric analysis of biodegradation of azo dyes by *Pleurotus ostreatus*". *Dyes Pigm.*, **73**:322, 2007.

ZHOU, Y.; LIANG, Z.; WANG, Y. "Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulfate". *Desalination*, **225**:301, 2008.

ZUO, Y. G. & HOIGNÉ, J. "Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes". *Environ. Sci. Technol.*, **26**:1014, 1992.