

URSULA MARÍA JUÁREZ CARDEÑA

**TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS CONTENDO
CLOROFENÓIS POR MEIO DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO
FOTO-FENTON**

São Paulo

2009

URSULA MARÍA JUÁREZ CARDEÑA

**TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS CONTENDO
CLOROFENÓIS POR MEIO DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO
FOTO-FENTON**

Dissertação apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos
Silva Costa Teixeira

São Paulo

2009

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de março de 2009.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Juárez Cardeña, Úrsula Maria

Tratamento de efluentes aquosos contendo clorofenóis por meio de processo oxidativo avançado foto-fenton / U.M.Juárez Cardeña. -- ed.rev. -- São Paulo, 2009.

107 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Efluentes (Tratamento) 2. Fotoquímica (Processos) 3. Oxidação (Processos) I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

***Dedico este trabalho à minha
família e amigos.***

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Javier e Lourdes, meu irmão Javier Alonso e toda a minha família pelo apoio moral e emocional, e por estar sempre comigo em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira pelo auxílio, discussões e atenção dispensada ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Ermírio pela ajuda na otimização realizada no Matlab.

Aos amigos e amigas que estão longe, mas que sempre estão presentes me apoiando e alentando.

Aos meus colegas de pós-graduação e amigos: Kátia, Patricia, Verónica, Gabriel, Daniel, Bruno, David, Omar, Luz Adriana, Aline, Renata, Caroline, Leidi, Letícia, Michele, William e Francisco, pela amizade e ajuda brindada nestes dois anos.

Ao LSCP/Semi-Industrial pela infra-estrutura.

A CAPES e FUSP pelo auxílio financeiro.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a concretização deste projeto.

RESUMO

Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POAs) têm emergido como métodos potencialmente poderosos para transformar poluentes orgânicos recalcitrantes em substâncias menos tóxicas. O presente trabalho visa estudar a degradação de clorofenóis – 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) e pentaclorofenol (PCF) – em solução aquosa por meio do processo foto-Fenton. Os experimentos foram realizados em um reator fotoquímico, em regime batelada, com recirculação e admissão contínua de peróxido de hidrogênio. Os efeitos das concentrações iniciais de clorofenóis, H_2O_2 e $Fe(II)$, bem como, da potência da lâmpada de vapor de mercúrio, foram estudados a partir de um planejamento experimental Doehlert em múltiplos níveis e analisados segundo a metodologia de superfícies de respostas. A foto-oxidação foi monitorada por medidas da concentração de carbono orgânico total (TOC) e do espectro de absorção da solução ao longo do tempo e, em alguns casos, medidas de toxicidade por meio de bioensaios com *Artemia* sp.

Os resultados dos experimentos realizados com 2,4-DCF evidenciaram degradação gradativa, com remoções de TOC superiores a 99%, após 1 hora de tratamento, além de remoção de toxicidade, mesmo para altas concentrações iniciais do poluente (até ca. 415 mgC L^{-1}). Nos experimentos realizados com PCF observou-se decaimento inicial de TOC bastante rápido (15 minutos), o que sugere que a degradação dos clorofenóis torna-se mais rápida com o aumento do número de átomos de cloro ligados ao anel aromático. Foi removida mais da metade do TOC inicial por volta de 30 minutos de reação, obtendo-se remoções de até 90,8% ao final do tratamento. Por outro lado, comparado ao 2,4-DCF, no caso do PCF observou-se redução acentuada da taxa de remoção de TOC após esse tempo, o que pode ser explicado a partir da maior concentração de íons cloreto em solução, da formação de complexo estável desses íons com $Fe(III)$ e de espécies geradas a partir de reações envolvendo esse complexo. No conjunto, os resultados comprovam a viabilidade do processo foto-Fenton para remediação de efluentes aquosos contendo clorofenóis.

Palavras chave: processos oxidativos avançados, degradação, foto-Fenton, clorofenóis.

ABSTRACT

In recent years, advanced oxidation processes (AOP) have emerged as potentially powerful methods to transforming organic pollutants into harmless substances. The present work aims to study the degradation of chlorophenols (2,4-dichlorophenol and pentachlorophenol) in aqueous solution by the photo-Fenton process. The experiments were conducted in a batch recycle photochemical reactor with continuous feed of hydrogen peroxide solution. The effects of the initial concentrations of chlorophenols, H_2O_2 , and $\text{Fe}(\text{II})$, as well as of the electric power of mercury vapor lamp, were studied by means of a Doehlert multivariate experimental design at multiple levels. Experimental results were analyzed according to the response surface methodology. In order to characterize the degradation of the pollutant, time-measurements of the total organic carbon concentration (TOC) as well as the absorbance spectra of the solution, were carried out. In some cases toxicity bioassays were carried out with *Artemia sp.*

The results obtained from experiments with 2,4-dichlorophenol showed a gradual degradation, with more than 99% of TOC removals after 1 hour of treatment, along with toxicity removal, even for high initial pollutant concentrations (ca. 415 mgC L^{-1}). In the case of pentachlorophenol, a fast initial TOC decrease (around 15 minutes) was observed, suggesting that chlorophenols degradation becomes faster with the increment of chloro atoms number bounded to the aromatic ring. More than a half of the initial TOC was removed around 30 minutes of reaction, rising 90.8% of TOC removal at the end of the treatment. In the other hand, comparing to 2,4-DCF, for PCF a marked reduction of the maximum rate of TOC removal after that time. This can be explained by higher concentrations of chloride ions in the solution, for the formation of stable complexes with $\text{Fe}(\text{III})$ ion and resulting species in reaction involving such complexes. As a whole, the results confirm the effectiveness of the photo-Fenton process for the remediation of aqueous solutions containing chlorophenols.

Keywords: advanced oxidation process, degradation, photo-Fenton, chlorophenols.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1	Características do radical hidroxila (OPPENLÄNDER, 2003)	4
Figura 3.2	Resumo dos fatores que influenciam a eficiência dos processos oxidativos avançados (adaptado de OPPENLÄNDER, 2003)	5
Figura 3.3	Especiação dos complexos de Fe(III) em função do pH da solução aquosa. ($[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 1 \text{ mM}$; $T = 25^\circ\text{C}$) (Resultado obtido no CESQ/DEQ EPUSP)	9
Figura 3.4	Espectros de absorção UV/Visível e coeficientes de absorção molar para complexos de ferro (III), em que Fe^{3+} corresponde ao hexa-áquo complexo (ion férrico), $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ao tetra-aquodihidróxi-complexo de Fe(III), FeOH^{2+} ao complexo penta-aquomonohidróxi complexo de Fe(III)	10
Figura 3.5	Vista lateral e Vista superior de vários tipos de fotoreatores com diferentes configurações de posicionamento da fonte radiante. (a) Fotoreator de fluxo anular com lâmpada posicionada axialmente. (b) Lâmpada em posição externa com refletor. (c) Lâmpada em posição perpendicular ao fluxo. (d) Fotoreatores de filme líquido descendente. L: Lâmpada (fonte radiante). R: Refletor. TR: Tubo do reator. PR: Parede do reator. PQ: poço de quartzo. (adaptado de OPPENLÄNDER, 2003)	13
Figura 3.6	Rendimento quântico para formação de íons Fe(II) a partir de ferrioxalato (BRAUN <i>et al.</i> , 1991)	14
Figura 3.7	Espectro de absorção do oxalato de Fe(III) em solução aquosa. Solução concentrada usada em medidas actinométricas ($[\text{ácido oxálico}] = 0,75 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Fe(III)}] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$)	15
Figura 3.8	Fórmula estrutural de alguns clorofenóis	17
Figura 4.1	Espectros de emissão da lâmpada (Philips HPLN, 125 W) (em azul) e de transmissão do poço de quartzo (em vermelho)	21
Figura 4.2	Esquema e fotografia do equipamento experimental	22
Figura 5.1	(a) Evolução da concentração de Fe(II) na solução actinométrica em função do tempo de irradiação. (b) Região ampliada	29
Figura 5.2	Comparação entre os experimentos com 2,4-diclorofenol realizados no ponto central	32

Figura 5.3	(a) Variação de TOC em função do tempo de reação para experimentos com 2,4-diclorofenol selecionados (valor nominal $X_1=0,5$). (b) Variação da concentração de oxigênio dissolvido correspondente. A medida de OD do E3 não foi feita por indisponibilidade do aparelho	33
Figura 5.4	(a) Variação de TOC em função do tempo de reação para alguns experimentos com 2,4-diclorofenol (valor nominal $X_1=0,0$). (b) Variação da concentração de oxigênio dissolvido correspondente	35
Figura 5.5	(a) Variação de TOC em função do tempo de reação para alguns experimentos com 2,4-diclorofenol ($X_1=-0,5$). (b) Variação da concentração de oxigênio dissolvido correspondente	36
Figura 5.6	Espectros de absorção em função do tempo para experimentos selecionados. (a) experimento E13, $TOC_0=412,3 \text{ mgC L}^{-1}$; $[H_2O_2]=90,4 \text{ mM}$; $[Fe(II)]=1,2 \text{ mM}$; potência da lâmpada 250 W. (b) experimento E15, $TOC_0=407,7 \text{ mgC L}^{-1}$; $[H_2O_2]=50,1 \text{ mM}$; $[Fe(II)]=0,8 \text{ mM}$; potência da lâmpada 80 W	38
Figura 5.7	Resultado do bioensaio de toxicidade com <i>Artemia</i> sp. (24 h) para o experimento E7, $TOC_0=398,9 \text{ mgC L}^{-1}$; $[H_2O_2]=90,4 \text{ mM}$; $[Fe(II)]=1,8 \text{ mM}$; potência da lâmpada 125 W	38
Figura 5.8	(a) Comparação entre valores experimentais e calculados da resposta Y_1 (remoção porcentual de TOC em 70 minutos). (b) Resíduos em função dos valores experimentais. (c) Diagrama de Pareto. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo ($t_{v=8, \alpha=0,025}=2,306$). X_1 : TOC_0 ; X_2 : $[H_2O_2]$; X_3 : $[Fe(II)]$; X_4 : Potência	40
Figura 5.9	(a) Comparação entre valores experimentais e calculados da resposta Y_2 (TOC removido em 70 minutos). (b) Resíduos em função dos valores experimentais. (c) Diagrama de Pareto. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo ($t_{v=8, \alpha=0,025}=2,306$). X_1 : TOC_0 ; X_2 : $[H_2O_2]$; X_3 : $[Fe(II)]$; X_4 : Potência	42
Figura 5.10	(a) Comparação entre valores experimentais e calculados da resposta Y_3 (taxa máxima de remoção de TOC). (b) Resíduos em função dos valores experimentais. (c) Diagrama de Pareto. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo ($t_{v=8, \alpha=0,025}=2,306$). X_1 : TOC_0 ; X_2 : $[H_2O_2]$; X_3 : $[Fe(II)]$; X_4 : Potência	44
Figura 5.11	(a) Variação de TOC em função do tempo de reação para alguns experimentos adicionais. (b) Variação da concentração de oxigênio dissolvido correspondente	47

Figura 5.12	Comparação entre valores experimentais vs. calculados e resíduos em função dos valores experimentais, para as três variáveis de resposta	49
Figura 5.13	Remoção porcentual de TOC para os experimentos com 2,4-diclorofenol. (a) Diagrama de Pareto ($t_{v=20, \alpha=0,025}=2,086$). (b) Superfícies de resposta das variáveis X_1 e X_2 com as variáveis $X_3=0$ e $X_4=0$. (c) X_1 e X_3 com as variáveis $X_2=0$ e $X_4=0$. (d) X_2 e X_3 , com as variáveis $X_1=0$ e $X_4=0$. X_1 : TOC_0 ; X_2 : $[\text{H}_2\text{O}_2]$; X_3 : $[\text{Fe(II)}]$; X_4 : Potência	51
Figura 5.14	TOC removido para os experimentos com 2,4-diclorofenol. (a) Diagrama de Pareto ($t_{v=20, \alpha=0,025}=2,086$). (b) Superfícies de resposta das variáveis X_1 e X_2 com as variáveis $X_3=0$ e $X_4=0$. (c) X_1 e X_3 com as variáveis $X_2=0$ e $X_4=0$. (d) X_2 e X_3 , com as variáveis $X_1=0$ e $X_4=0$. X_1 : TOC_0 ; X_2 : $[\text{H}_2\text{O}_2]$; X_3 : $[\text{Fe(II)}]$; X_4 : Potência	53
Figura 5.15	Taxa máxima de remoção de TOC para os experimentos com 2,4-diclorofenol. (a) Diagrama de Pareto ($t_{v=20, \alpha=0,025}=2,086$). (b) Superfícies de resposta das variáveis X_1 e X_2 com as variáveis $X_3=0$ e $X_4=0$. (c) X_1 e X_3 com as variáveis $X_2=0$ e $X_4=0$. (d) X_2 e X_3 , com as variáveis $X_1=0$ e $X_4=0$. X_1 : TOC_0 ; X_2 : $[\text{H}_2\text{O}_2]$; X_3 : $[\text{Fe(II)}]$; X_4 : Potência	55
Figura 5.16	Variação de TOC em função do tempo, para os experimentos em condições ótimas	57
Figura 5.17	Comparação entre os experimentos realizados no ponto central, pentaclorofenol	60
Figura 5.18	(a) Variação de TOC em função do tempo de reação para experimentos com pentaclorofenol selecionados (valor nominal $X_1=0,5$). (b) Variação da concentração de oxigênio dissolvido correspondente. A medida de OD do E13 não foi feita por indisponibilidade do aparelho	60
Figura 5.19	(a) Variação de TOC em função do tempo de reação para experimentos com pentaclorofenol selecionados (valor nominal $X_1=0,0$). (b) Variação da concentração de oxigênio dissolvido correspondente. A medida de OD dos experimentos E16 e E17 não foram feitas por indisponibilidade do aparelho	61
Figura 5.20	(a) Variação de TOC em função do tempo de reação para alguns experimentos com pentaclorofenol ($X_1=-0,5$). (b) Variação da concentração de oxigênio dissolvido correspondente. A medida de OD do E18 não foi feita por indisponibilidade do aparelho	63
Figura 5.21	Espectros de absorção em função do tempo e do comprimento de onda (a) experimento E21, $\text{TOC}_0=103,4 \text{ mgC L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=21,3 \text{ mM}$; $[\text{Fe(II)}]=0,3 \text{ mM}$; potência da lâmpada 125 W. (b) experimento E10, $\text{TOC}_0=85,9 \text{ mgC L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=33,2 \text{ mM}$; $[\text{Fe(II)}]=0,1 \text{ mM}$; potência da lâmpada 125	64

W

- Figura 5.22** (a) Comparação entre valores experimentais e calculados da resposta Y_1 (remoção porcentual de TOC em 70 minutos). (b) Resíduos em função dos valores experimentais. (c) Diagrama de Pareto. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo ($t_{v=8, \alpha=0,025}=2,306$). X_1 : TOC_0 ; X_2 : $[\text{H}_2\text{O}_2]$; X_3 : $[\text{Fe(II)}]$; X_4 : Potência 65
- Figura 5.23** Superfícies de resposta da remoção porcentual de TOC (Y_1) para os experimentos com pentaclorofenol. (a) X_1 e X_2 com as variáveis $X_3=0$ e $X_4=0$. (b) X_1 e X_4 com as variáveis $X_2=0$ e $X_3=0$. (c) X_2 e X_4 , com as variáveis $X_1=0$ e $X_3=0$. X_1 : TOC_0 ; X_2 : $[\text{H}_2\text{O}_2]$; X_3 : $[\text{Fe(II)}]$; X_4 : Potência 67
- Figura 5.24** (a) Comparação entre valores experimentais e calculados da resposta Y_2 (TOC removido em 70 minutos). (b) Resíduos em função dos valores experimentais. (c) Diagrama de Pareto. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo ($t_{v=8, \alpha=0,025}=2,306$). X_1 : TOC_0 ; X_2 : $[\text{H}_2\text{O}_2]$; X_3 : $[\text{Fe(II)}]$; X_4 : Potência 68
- Figura 5.25** Superfícies de resposta do TOC removido (Y_2) para os experimentos com pentaclorofenol. (a) X_1 e X_2 com as variáveis $X_3=0$ e $X_4=0$. (b) X_1 e X_4 com as variáveis $X_2=0$ e $X_3=0$. (c) X_2 e X_4 , com as variáveis $X_1=0$ e $X_3=0$. X_1 : TOC_0 ; X_2 : $[\text{H}_2\text{O}_2]$; X_3 : $[\text{Fe(II)}]$; X_4 : Potência 70
- Figura 5.26** (a) Comparação entre valores experimentais e calculados da resposta Y_3 (taxa máxima de remoção de TOC). (b) Resíduos em função dos valores experimentais. (c) Diagrama de Pareto. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo ($t_{v=8, \alpha=0,025}=2,306$). X_1 : TOC_0 ; X_2 : $[\text{H}_2\text{O}_2]$; X_3 : $[\text{Fe(II)}]$; X_4 : Potência 71
- Figura 5.27** Superfícies de resposta da taxa máxima de remoção de TOC (Y_3) para os experimentos com pentaclorofenol. (a) X_1 e X_2 com as variáveis $X_3=0$ e $X_4=0$. (b) X_1 e X_4 com as variáveis $X_2=0$ e $X_3=0$. (c) X_2 e X_4 , com as variáveis $X_1=0$ e $X_3=0$. X_1 : TOC_0 ; X_2 : $[\text{H}_2\text{O}_2]$; X_3 : $[\text{Fe(II)}]$; X_4 : Potência 73

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Potenciais padrão de redução de vários oxidantes em água	4
Tabela 3.2	Tecnologias de oxidação de poluentes utilizadas na indústria e pesquisa (adaptado de OPPENLÄNDER, 2003)	6
Tabela 4.1	Domínio experimental das variáveis estudadas	26
Tabela 5.1	Planejamento experimental em termos das variáveis independentes codificadas, variáveis independentes reais e respostas obtidas.	31
Tabela 5.2	Condições e resultados dos experimentos correspondentes ao valor nominal $X_1=0,5$	33
Tabela 5.3	Condições e resultados dos experimentos correspondentes ao valor nominal $X_1=0,0$	35
Tabela 5.4	Condições e resultados dos experimentos correspondentes ao valor nominal $X_1=-0,5$	36
Tabela 5.5	Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de TOC em 70 minutos (Y_1), considerando os experimentos e resultados da Tabela 5.1	41
Tabela 5.6	Análise de variância (ANOVA) para o TOC removido em 70 minutos (Y_2), considerando os experimentos e resultados da Tabela 5.1	43
Tabela 5.7	Análise de variância (ANOVA) para a taxa máxima de remoção de TOC (Y_3), considerando os experimentos e resultados da Tabela 5.1	45
Tabela 5.8	Conjunto de experimentos em termos das variáveis independentes codificadas, variáveis independentes reais e respostas obtidas	46
Tabela 5.9	Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de TOC em 70 minutos (Y_1), considerando os 35 experimentos	50
Tabela 5.10	Análise de variância (ANOVA) para o TOC removido em 70 minutos (Y_2), considerando os 35 experimentos	52
Tabela 5.11	Análise de variância (ANOVA) para a taxa máxima de remoção de TOC (Y_3), considerando os 35 experimentos	54
Tabela 5.12	Condições ótimas de cada variável, para as três respostas analisadas	56
Tabela 5.13	Planejamento experimental para o PCF em termos das variáveis independentes codificadas, variáveis independentes reais e respostas obtidas	59

Tabela 5.14	Condições e resultados dos experimentos correspondentes ao valor nominal $X_1=0,5$	61
Tabela 5.15	Condições e resultados dos experimentos correspondentes ao valor nominal $X_1=0,0$	62
Tabela 5.16	Condições e resultados dos experimentos correspondentes ao valor nominal $X_1=-0,5$	63
Tabela 5.17	Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de TOC em 70 minutos (Y_1), considerando os experimentos e resultados da Tabela 5.13.	66
Tabela 5.18	Análise de variância (ANOVA) para o TOC removido em 70 minutos (Y_2), considerando os experimentos e resultados da Tabela 5.13	69
Tabela 5.19	Análise de variância (ANOVA) para a taxa máxima de remoção de TOC (Y_3), considerando os experimentos e resultados da Tabela 5.13	72

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Definição	Unidade
A	Absorbância	-
c	Velocidade da luz	$m\ s^{-1}$
TOC_0	Valor inicial da concentração de carbono orgânico total	$mgC\ L^{-1}$
E°	Potencial padrão de redução (EPH)	V
$E_{f,\lambda}$	Energia do fóton de comprimento de onda λ	J
h	Constante de Plank	J s
$E_{\text{incidente}}$	Potência radiante incidente	W
\tilde{N}	Número de Avogadro	espécies mol^{-1}
$N_{f,\lambda}$	Número de fótons absorvidos	-
$P_{\text{abs},\lambda}$	Taxa de absorção de fótons	fótons s^{-1}
$P_{o,\lambda}$	Taxa de incidência de fótons	fótons s^{-1}
t	Tempo	s
T_λ	Transmitância	-
U_i	Valor real da variável independente i	-
U_{i0}	Valor real da variável i no centro do domínio experimental	-
X_i	Valor codificado da variável independente i	-
Y_j	Valor da variável dependente (resposta) j	-

SÍMBOLOS GREGOS

Símbolo	Definição	Unidade
λ	Comprimento de onda	nm
$\phi_{Ac,\lambda}$	Rendimento quântico	espécies fóton ⁻¹
Δn_{Ac}	Varição do número de mols do actinômetro	mol L ⁻¹

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

Ac	Actinômetro
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
CF	Clorofenol
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DBO	Demanda biológica de oxigênio
DCF	2,4 - Diclorofenol
IC	Carbono inorgânico
PCF	Pentaclorofenol
POA	Processos oxidativos avançados
PQ	Poço de quartzo
TC	Carbono total
TCF	Triclorofenol
TOC	Carbono orgânico total dissolvido
TOC ₇₀	Concentração remanescente de TOC na solução aquosa em 70 minutos de reação
UV	Ultra-violeta
Vis	Visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
2.1 Objetivo geral	2
2.2 Objetivos específicos	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 Fotoquímica	3
3.2 Processos oxidativos avançados	3
3.3 Processos Fenton e foto-Fenton	6
3.3.1 Influência do pH	8
3.3.2 Influência da proporção Fe : H ₂ O ₂	10
3.3.3 Influência dos interferentes	11
3.3.4 Influência da radiação	11
3.4 Reatores fotoquímicos	12
3.4.1 Caracterização actinométrica de reatores fotoquímicos	13
3.5 Degradação de clorofenóis	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1 Reagentes	21
4.2 Equipamento	21
4.3 Procedimento experimental	23
4.4 Análises	23
4.5 Planejamento experimental	24
4.6 Metodologia de toxicidade	27
4.7 Actinometria do reator fotoquímico	28
5. RESULTADOS E DISCUSSOES	29
5.1 Actinometria do reator	29
5.2 Resultados dos experimentos com 2,4 - Diclorofenol	30
5.2.1 Experimento preliminar	30

5.2.2 Resultados de TOC (carbono orgânico total) e OD (oxigênio dissolvido)	30
5.2.3 Espectro de absorção UV/Visível	37
5.2.4 Bioensaios de toxicidade	38
5.2.5 Análise estatística	39
5.2.6 Experimentos adicionais	46
5.3 Pentaclorofenol	57
5.3.1 Resultados de TOC (carbono orgânico total) e OD (oxigênio dissolvido)	57
5.3.2 Espectro de absorção UV/Visível	63
5.3.3 Análise estatística	64
5.3.4 Comparação dos resultados do 2,4-DCF e do PCF	73
6. CONCLUSÕES	76
7. REFERÊNCIAS	79
ANEXOS	85

1. INTRODUÇÃO

Água é a chave do desenvolvimento sócio-econômico, e sua qualidade é crucial para toda forma de vida na Terra. Hoje em dia, a falta de água pura afeta mais de 25% da população mundial, e segundo as estimações da WHO (World Health Organization), 1,2 bilhões de pessoas carecem de acesso à água potável, o que se agrava com o crescimento populacional e à crescente demanda industrial e agrícola. Diante dessa realidade, a escassez de água tem se convertido em um dos maiores desafios da humanidade no século XXI.

Nos últimos 30 anos, a pesquisa na área de purificação de águas contaminadas tem crescido consideravelmente. Um rigoroso controle da poluição e legislações mais restritas de vários países têm ocasionado uma busca intensa por tecnologias de tratamento novas e eficientes. Efluentes aquosos contendo poluentes persistentes e de elevada toxicidade são gerados por uma ampla variedade de processos químicos, assim como por outras numerosas atividades domésticas e aplicações agrícolas. Em muitos casos, os tratamentos convencionais, como processos biológicos, físicos e químicos ou suas combinações, não são eficazes ou economicamente viáveis.

Os clorofenóis constituem um grupo importante de contaminantes tóxicos, dificilmente biodegradáveis e persistentes no ambiente. Tais compostos são extensamente usados em diversas aplicações industriais, tais como a desinfecção de água, manufatura de herbicidas e pesticidas, e também surgem como subproduto da indústria de papel e celulose (PERA-TITUS *et al.*, 2004).

Os processos oxidativos avançados (POAs) são uma tecnologia promissora para o tratamento de efluentes contendo clorofenóis (BAYARRI *et al.*, 2007; GOI; TRAPIDO, 2002), podendo converter estes poluentes em espécies químicas inócuas sem a utilização de agentes agressivos. Dentre os POAs, o sistema foto-Fenton, que é um processo fotocatalítico homogêneo em fase aquosa, tem se revelado bastante efetivo para degradação de poluentes industriais (RUPERT; BAUER; HEISLER, 1993).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é estudar a degradação de diferentes clorofenóis em solução aquosa pelo processo foto-Fenton, analisando o comportamento das variáveis mais importantes deste processo.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar a degradação de 2,4-diclorofenol e pentaclorofenol em solução aquosa pelo processo foto-Fenton, mediante a realização de experimentos em um reator fotoquímico de imersão, operado em regime batelada;
- Avaliar os efeitos das concentrações iniciais dos clorofenóis, H_2O_2 e $Fe(II)$, bem como da potência da lâmpada de vapor de mercúrio, tendo em vista determinar as condições mais adequadas para a degradação do poluente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fotoquímica

A fotoquímica estuda as transformações químicas provocadas pela emissão ou absorção de luz visível ou radiação ultravioleta. A fotoquímica abrange estudos de processos de geração de estados excitados de transição eletrônica, da dinâmica de relaxação e da redistribuição da energia de excitação, dos diversos processos de luminescência, dos processos que desativam o estado excitado através da conversão da sua energia diretamente em calor e das transformações químicas sofridas pelo estado excitado, que resultam na formação de novas substâncias (NEUMANN; QUINA, 2002).

3.2 Processos oxidativos avançados

Tratar alguns tipos de efluentes líquidos, principalmente os de difícil degradabilidade, tem sido um desafio para pesquisadores e profissionais da área de meio ambiente. Os tratamentos convencionais, como processos biológicos, físicos e químicos ou suas combinações, em muitos casos, não são efetivos ou economicamente viáveis. Conseqüentemente, há grande interesse quanto ao desenvolvimento de processos alternativos, eficientes e eficazes. Os processos oxidativos avançados (POAs) constituem uma classe especial de técnicas de oxidação que geralmente ocorrem a pressão e temperatura ambientes (ANDREOZZI; MAROTTA, 1999). Podem ser considerados como tecnologias limpas e não seletivas. De fato, na oxidação química pode não ocorrer a formação de subprodutos sólidos (lodo), nem transferência de fase dos poluentes (como ocorre com a adsorção em carvão ativado, por exemplo).

Os POAs são baseados na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), espécies altamente reativas, pouco seletivas e com elevada capacidade de oxidação

(BENITEZ *et al.*, 2001), superior à maioria de outros compostos oxidantes (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 - Potenciais padrão de redução de vários oxidantes.

Espécie Oxidante	Potencial de Redução (V EPH)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Íon Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

(PERA-TITUS, 2004)

O radical hidroxila reage com as moléculas orgânicas dissolvidas rápida e pouco seletivamente, iniciando uma série de reações de oxidação, que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente dióxido de carbono e água (TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA, 2004). Algumas das características dos radicais $\cdot\text{OH}$ apresentam-se na Figura 3.1.

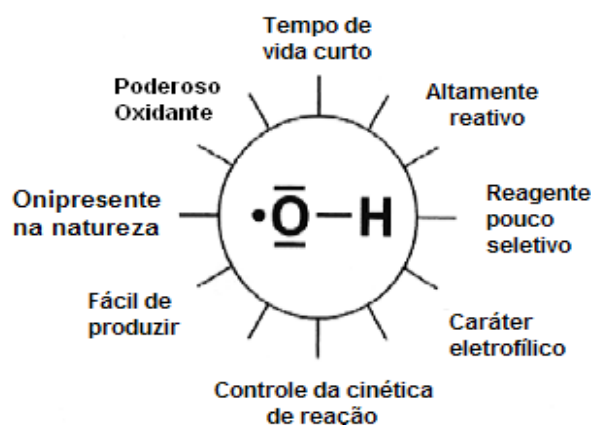


Figura 3.1 - Características do radical hidroxila (OPPENLÄNDER, 2003).

Estes radicais podem ser obtidos a partir do uso de peróxido de hidrogênio e radiação UV, ozônio e radiação UV, fotocatalise com TiO_2 ou fotólise de água com radiação UV etc. A eficiência dos POAs é fortemente influenciada pela qualidade do

efluente a ser tratado e por diversos outros fatores (Figura 3.2). A presença de altas concentrações de espécies sequestradores de radicais hidroxila, como o carbonato, o bicarbonato e o íon cloreto também reduzem a eficiência destes processos (KIWI; LOPEZ; NADTOCHENKO, 2000).

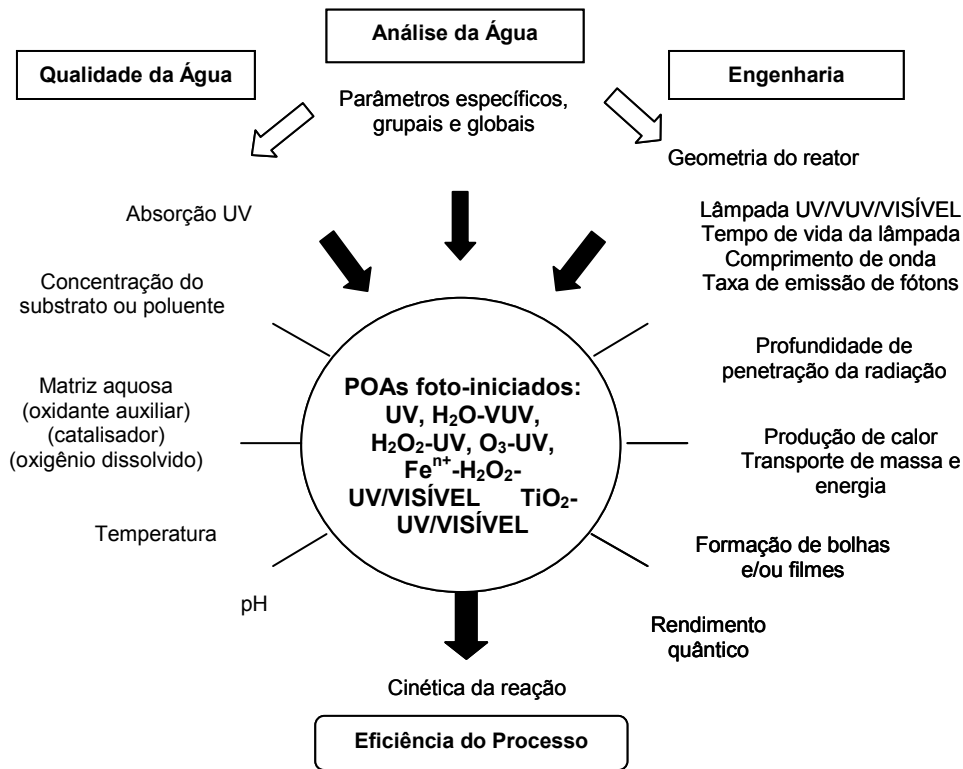


Figura 3.2 - Resumo dos fatores que influenciam a eficiência dos processos oxidativos avançados (adaptado de OPPENLÄNDER, 2003).

Em geral, os POAs usam radiação ultravioleta (UV) na presença de oxidantes ou semicondutores para gerar radicais hidroxila (KIWI; LOPEZ; NADTOCHENKO, 2000). A ampla variedade de tratamentos de água e efluentes com processos oxidativos, usados na indústria e pesquisa científica, está resumida na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Tecnologias de oxidação de poluentes utilizadas na indústria e pesquisa (adaptado de OPPENLÄNDER, 2003).

Oxidante \ Iniciação	Sem iniciação	Biológico	Fotolítico		Térmico
			Fotocatalítico		
Oxigênio (O ₂)	O ₂	O ₂	O ₂ -UV	O ₂ -TiO ₂ -UV O ₂ -Me-T, p (b)	O ₂ -T, p (a)
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	H ₂ O ₂ O ₃ /H ₂ O ₂ ^(e)	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ -UV H ₂ O ₂ -Fe ²⁺ /Fe ³⁺ -UV (d)	H ₂ O ₂ -Fe ²⁺ (c)	H ₂ O ₂ -T
Ozônio (O ₃)	O ₃		H ₂ O ₂ -O ₃ -UV O ₃ -UV	O ₃ -CA (f)	
Sem oxidante			H ₂ O-VUV (g)		

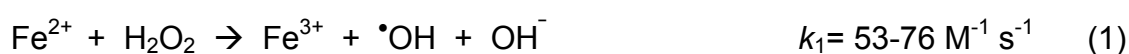
(a) Oxidação supercrítica a $T > 374^{\circ}\text{C}$ e $p > 221$ bar. (b) Oxidação em presença de pares metálicos Fe^0/Ni^0 ou Zn^0/Ni^0 (CHENG e WU, 2001) ou oxidação heterogênea em condições supercríticas catalisada por metais $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$. (c) Reação de Fenton, $\text{pH} < 5$. (d) Reação foto-Fenton com irradiação UV/Visível. (e) A mistura dos oxidantes $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ é chamada PEROXONE. (f) Ozonização usando carvão ativado (CA) como catalisador em leito fixo. (g) Fotólise direta da própria água.

As potencialidades oferecidas pelos POAs podem ser exploradas, para a degradação oxidativa de substâncias refratárias ou tóxicas para os microorganismos dos processos biológicos, como é o caso dos clorofenóis. O aspecto econômico é uma desvantagem destes processos, principalmente pelo consumo de energia elétrica das lâmpadas UV. Contudo, a combinação de um POA como tratamento preliminar, seguido de um tratamento biológico de baixo custo, pode constituir uma opção interessante do ponto de vista econômico (PERA-TITUS *et al.*, 2004).

3.3 Processos Fenton e foto-Fenton

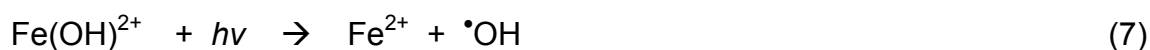
O H₂O₂, com potencial padrão de redução $E^{\circ} = 1,80$ V (EPH), em alguns casos mostra-se interessante como agente oxidante para o tratamento de efluentes industriais. Entretanto, essa propriedade para remover poluentes orgânicos depende de condições adequadas para produzir radicais hidroxila e hidroperoxila ($\cdot\text{OH}$ e HO_2^- ,

respectivamente) (NEYENS; BAEYENS, 2003). Isoladamente, é pouco efetivo, devido à baixa velocidade de reação com orgânicos e à baixa velocidade de auto-decomposição. Para superar estes problemas, a oxidação da maioria dos poluentes recalcitrantes requer que o H_2O_2 seja ativado por catalisadores, como sais de ferro por exemplo. O sistema Fenton é baseado na transferência de elétrons entre H_2O_2 e Fe^{2+} , que atua como catalisador homogêneo para produzir radicais $\cdot\text{OH}$ (KANG; HWANG, 2000). A reação é espontânea, pode ocorrer sem a influência de luz e acontece segundo o mecanismo apresentado a seguir (DE LAAT *et al.*, 1999):



Essas reações mostram que o ferro atua como catalisador, porém, como a redução de Fe^{3+} é geralmente muito mais lenta que a oxidação do Fe^{2+} , o ferro existe em solução principalmente na forma de Fe^{3+} (PIGNATELLO, 1992).

A irradiação de complexos de Fe^{3+} em solução aquosa, por meio de uma fonte de radiação UV/Visível, permite a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal, que implica na redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} e na oxidação do ligante, conforme a reação simplificada dada pela Equação 7, formando o radical hidroxila (LANGFORD; CAREY, 1975):



O Fe^{2+} gerado pela irradiação, quando na presença de H_2O_2 , reage com este dando seqüência à reação de Fenton (Equação 1). Neste contexto, a reação é fotocatalítica e é estabelecido um ciclo em que Fe^{2+} é continuamente regenerado.

Os radicais $\cdot\text{OH}$ formados iniciam a oxidação dos poluentes orgânicos (RH), mineralizando-os (Equações 8 e 9).



O radical orgânico ($\text{R}\cdot$), gerado na reação dada pela Equação 8, reage imediatamente com o oxigênio dissolvido para gerar radicais peroxila ($\text{RO}_2\cdot$), que subsequentemente iniciam a cadeia de reações controladas pelos radicais, levando assim a uma outra reação de oxidação (KIM; GEISSEN; VOGELPOHL, 1997).

Entre as diversas vantagens do processo foto-Fenton, podem-se mencionar: os custos de capital e operacionais menores em relação a outros POAs; operação simples; sistemas pressurizados não são necessários; os reagentes utilizados são atóxicos e de fácil transporte; utiliza baixas concentrações de $\text{Fe}(\text{II})$; é um processo homogêneo; pode empregar a radiação solar com eficiência uma vez que é sensível à radiação até 600 nm (35% da radiação solar); é capaz de gerar radicais $\cdot\text{OH}$ adicionais e pode ser integrado a outros processos.

3.3.1 Influência do pH

O pH do meio é um fator fundamental quanto à velocidade de degradação no processo foto-Fenton. A influência do pH na eficiência de degradação de compostos orgânicos foi avaliada em diversos trabalhos, sendo observado que a velocidade de degradação tende a ser maior para pH em torno de 3, e tende a diminuir com o aumento de pH (NOGUEIRA, GUIMARAES, 2000; PARSONS, 2005; PIGNATELLO, 1992). Esta faixa limitada é decorrência da precipitação de Fe^{3+} em valores de pH muito acima de 3, diminuindo drasticamente sua interação com o H_2O_2 e,

consequentemente, a produção de radicais $\cdot\text{OH}$. Neste intervalo, a espécie de Fe^{3+} dominante em solução aquosa é $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (ou $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$) (BAUER; FALLMANN, 1997) (Figura 3.3). Para pH abaixo de 2,5 a velocidade de degradação também diminui, apesar das espécies de Fe permanecerem solúveis, pois altas concentrações de H^+ podem facilitar o sequestro de radicais hidroxila, de acordo com a Equação 10 (SPINKS; WOODS, 1990):

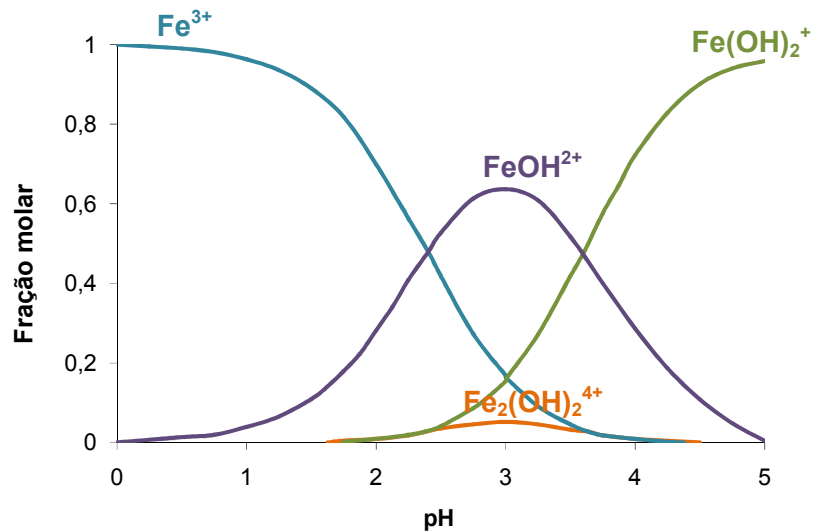


Figura 3.3 - Especiação dos complexos de Fe(III) em função do pH da solução aquosa. ($[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 1$ mM; $T = 25^\circ\text{C}$) (MACHULECK, 2007).

Na Figura 3.4 apresentam-se os espectros de absorção UV/Visível e os coeficientes de absorção molar (ϵ) típicos para os complexos de Fe(III) em solução aquosa, sendo a absorção total, para comprimento óptico de 1 cm, dada por $\epsilon_{\text{total}}[\text{Fe}(\text{III})] = \epsilon_1[\text{Fe}^{3+}] + \epsilon_2[\text{FeOH}^{2+}] + \epsilon_3[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + \epsilon_4[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}]$ (GÖB, 2001).

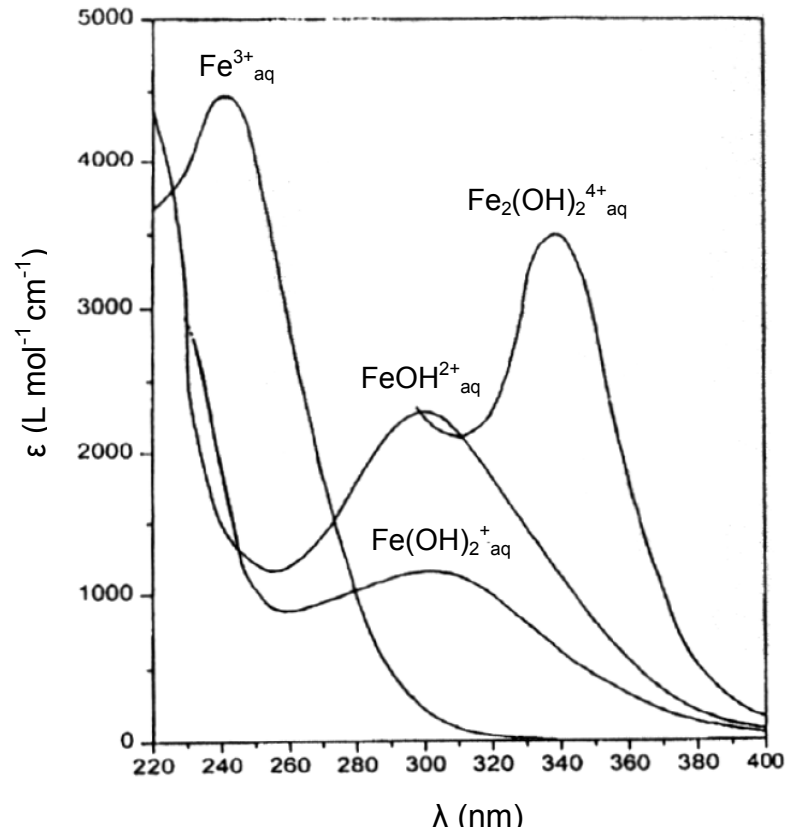


Figura 3.4 – Espectros de absorção UV/visível e coeficientes de absorção molar para complexos de ferro (III), em que Fe^{3+} corresponde ao hexa-áquo complexo (ion férrico), $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ao tetra-aquodihidróxi-complexo de Fe(III), FeOH^{2+} ao complexo penta-aquomonohidróxi complexo de Fe(III).

3.3.2 Influência da proporção Fe:H₂O₂

A velocidade de reação de Fenton tende a aumentar com o aumento da concentração de H₂O₂. Entretanto, o íon ferroso e o H₂O₂ não reagem somente para formar radical hidroxila (Equação 1), mas também são sequestradores de radicais $\cdot\text{OH}$ (Equações 3 e 4). Assim a proporção de Fe(II) para H₂O₂ pode afetar a velocidade de produção e de consumo de radicais hidroxila. Neste contexto, é importante usar proporção de Fe:H₂O₂ adequada. Proporções típicas para os reagentes Fenton estão em torno de uma parte de ferro para 5 a 25 partes de peróxido de hidrogênio (m/m) (CHAMARRO; MARCO; ESPLUGAS, 2001). Contudo, a concentração de H₂O₂, reportada normalmente para sistemas Fenton e foto-Fenton aplicados na degradação de compostos puros ou efluentes complexos, é incrementada em torno de 2 a 10 partes para uma parte de contaminante (m/m) (BAUER; FALLMANN, 1997; PERA-TITUS *et al.*, 2004; TORRADES *et al.*, 2003).

3.3.3 Influência dos interferentes

Os interferentes são certos ânions que também competem pelo radical $\cdot\text{OH}$ ou podem formar complexos estáveis com o Fe(III) durante o processo. Entre eles podem-se destacar o H_2PO_4^- , CO_3^{2-} e HCO_3^- (LU; CHEN; CHANG, 1997). Os íons cloreto (KIWI; LOPEZ; NADTOCHENKO, 2000) reduzem a capacidade de degradação de orgânicos pelo processo foto-Fenton, devido à formação de complexos estáveis com espécies de ferro, como FeCl^{2+} . O próprio H_2O_2 em excesso reage com o radical hidroxila, consumindo-o (INCE, 1999), como indica a Equação 4.

3.3.4 Influência da radiação

A irradiação é muito vantajosa para o processo Fenton, pois seu desempenho diminui consideravelmente na ausência de fótons. O espectro de emissão da fonte de radiação UV/Visível deve ajustar-se ao espectro de absorção dos reagentes (OPPENLÄNDER, 2003). Adicionalmente, as fontes devem apresentar potência radiante suficiente no intervalo de comprimento de onda de interesse, além de geometria apropriada para o reator fotoquímico (BRAUN *et al.*, 1991). Devido à absorção e fenômenos concorrentes (espalhamento, refração, reflexão etc.), a reação fotoquímica somente terá lugar em um volume restrito do reator, onde a radiação UV é verdadeiramente absorvida, a chamada zona da foto-reação (PFOERTNER, 1986).

Além disso, as propriedades ópticas dos materiais transparentes (vidro borossilicato, quartzo comum ou quartzo de alta pureza e máxima transmitância) usados na construção de reatores fotoquímicos são de primeira importância na engenharia fotoquímica (BRAUN *et al.*, 1991).

3.4 Reatores fotoquímicos

Os reatores fotoquímicos podem ser classificados quanto à fonte de radiação, que pode ser solar ou artificial. Os principais aspectos que devem ser avaliados no projeto e construção de um reator fotoquímico são (ALFANO *et al.*, 2000; BRAUN *et al.*, 1991):

1. A análise da reação (rota, mecanismos, produtos, eficiência etc.) juntamente com a escolha do POA mais eficiente;
2. A análise da cinética e do método operacional para o projeto do reator para diferentes geometrias;
3. O fornecimento da radiação adequada para todo o volume do reator;
4. Os materiais transparentes e os materiais refletores necessitam minimizar ou eliminar a perda de radiação;
5. Determinação da geometria do reator em função da reação fotoquímica a ser utilizada;
6. Instalação, se necessário, de um sistema de controle de temperatura para a fonte radiante e/ou meio de reação.

Existem diversas fontes radiantes, que apresentam diferentes espectros de emissão, potência e geometria. Sua escolha depende da aplicação fotoquímica, do espectro de absorção do efluente e dos agentes oxidantes, de sua concentração e da quantidade total de poluente a ser removida.

As fontes mais comumente utilizadas em reatores fotoquímicos são as lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa (184,9-253,7 nm), média (253-579 nm) ou alta (365-579 nm) pressão (BRAUN, MAURETTE e OLIVEIROS, 1991), todas com emissão de radiação UV. A escolha da potência da fonte é um critério importante, porque define a quantidade de fótons emitida e, conseqüentemente, a velocidade de degradação. Existem várias configurações de irradiação nos reatores, como mostra a Figura 3.5.

A maioria dos trabalhos apresentados na literatura relata estudos de fotodegradação em escala de bancada e operação em batelada. Em muitos dos

trabalhos baseados no tratamento de clorofenóis em solução aquosa, o reator fotoquímico anular com lâmpadas de arco de vapor de mercúrio de média ou alta pressão tem sido bastante utilizado (ESPLUGAS; YUE; PERVEZ, 1994; KAVITHA; PALANIVELU, 2004; POULOPOULOS *et al.*, 2008). Em outros casos, utilizaram-se as chamadas lâmpadas de luz negra, as quais emitem radiação basicamente entre 300-400 nm (BAYARRI *et al.*, 2007; MOMANI; SANS; ESPLUGAS, 2004).

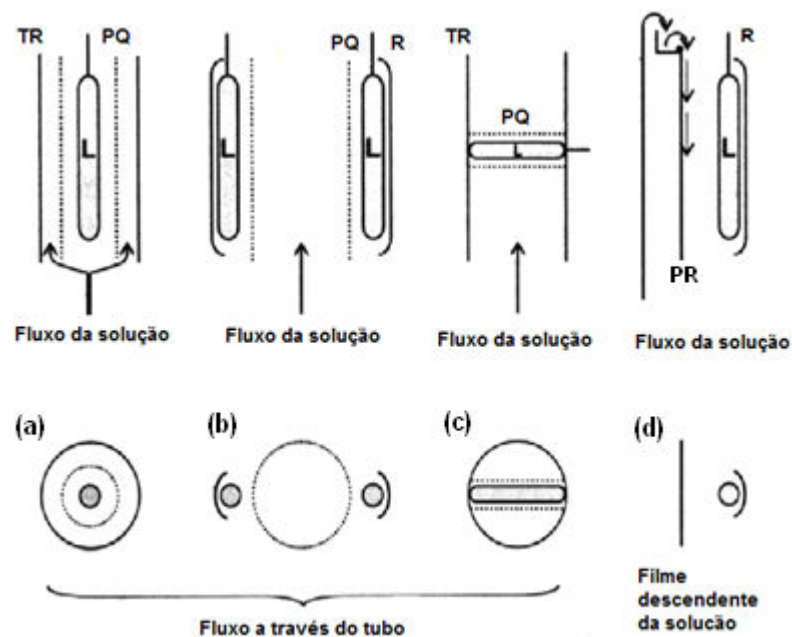


Figura 3.5 - Vista lateral e Vista superior de vários tipos de fotoreatores com diferentes configurações de posicionamento da fonte radiante. (a) Fotoreator de fluxo anular com lâmpada posicionada axialmente. (b) Lâmpada em posição externa com refletor. (c) Lâmpada em posição perpendicular ao fluxo. (d) Fotoreatores de filme líquido descendente. L: Lâmpada (fonte radiante). R: Refletor. TR: Tubo do reator. PR: Parede do reator. PQ: poço de quartzo. (adaptado de OPPENLÄNDER, 2003).

3.4.1 Caracterização actinométrica de reatores fotoquímicos

A actinometria química é uma medida simples da taxa de incidência de fótons em um reator fotoquímico, de geometria específica e para um domínio espectral luminoso bem definido (BRAUN *et al.*, 1991). Como actinômetro (A_c) escolhe-se uma substância que reage fotoquimicamente com rendimento quântico conhecido ($\Phi_{Ac,\lambda}$). Determina-se a quantidade de moléculas do actinômetro (Δn_{Ac}) que reagem durante o período de irradiação Δt . Descreve-se aqui a actinometria de ferrioxalato

de potássio, apropriado para UV-Visível de 250 a 500 nm, com rendimento quântico aproximadamente igual a 1,24 (BRAUN *et al.*, 1991) (Figura 3.6). A irradiação da solução aquosa de ferrioxalato provoca a redução fotoquímica de Fe(III) a Fe(II):

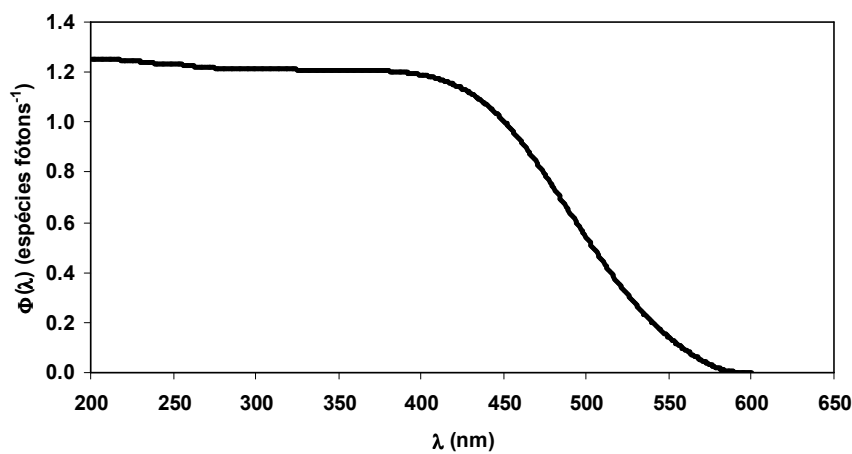
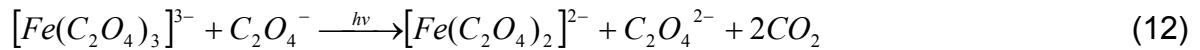


Figura 3.6 – Rendimento quântico para formação de íons Fe(II) a partir de ferrioxalato (BRAUN *et al.*, 1991).

O tempo de irradiação deve ser tal que a quantidade de luz absorvida pela solução actinométrica seja superior a 99% da luz recebida, sendo a conversão do actinômetro até aproximadamente 10-15%. A concentração da solução do actinômetro deve ser tal que sua absorvância seja suficientemente alta. Na presença de íon oxalato ($C_2O_4^{2-}$), o Fe(III) em solução forma a espécie $[Fe(C_2O_4)]^+$, que absorve radiação até 500 nm, na região visível do espectro (Figura 3.7) (KIM; VOGELPOHL, 1998).

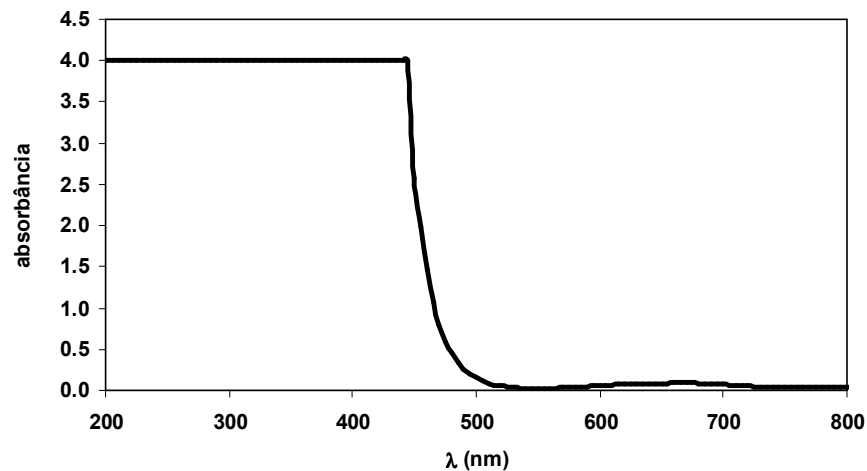


Figura 3.7 – Espectro de absorção do oxalato de Fe(III) em solução aquosa. Solução de concentração utilizada em medidas actinométricas ([ácido oxálico] = 0,75 mol L⁻¹; [Fe(III)] = 0,15 mol L⁻¹).

A quantidade de Fe(II) formada no intervalo de tempo de irradiação ($\Delta n_{Ac}/\Delta t$) é determinada espectrofotometricamente medindo-se a absorbância do complexo formado pelo íon Fe(II) e 1,10-fenantrolina (complexo tri(1,10-fenantrolina)-Fe²⁺, [Fe(fen)₃]²⁺) em 510 nm. Este método analítico é muito sensível, já que o coeficiente de absorção molar ε do complexo Fe(II)-fenantrolina é igual a 11100 L mol⁻¹ cm⁻¹ (BRAUN *et al.*, 1991). A utilidade de um actinômetro é baseada em sua precisão, sensibilidade, intervalo de linearidade da resposta e facilidade de manipulação. Por outro lado, quando a irradiância (W m⁻²) é alta, a actinometria de ferrioxalato apresenta conversões superiores a 10-15% em curto intervalo de tempo, o que dificulta sua aplicação. Além disso, como o ferrioxalato absorve luz visível, toda a manipulação deve ser realizada em ambiente escuro.

O número de fótons de comprimento de onda λ ($N_{f,\lambda}$) absorvidos durante o intervalo de tempo da irradiação no experimento actinométrico é calculado pela Equação 13:

$$N_{f,\lambda} = \frac{\Delta n_{Ac}}{\Phi_{Ac,\lambda}} \quad (13)$$

A taxa de absorção de fótons ($P_{abs,\lambda}$) é dada pela razão $N_{f,\lambda}/\Delta t$ e a Equação 13 pode ser reescrita como:

$$P_{\text{abs},\lambda} = \frac{\Delta n_{\text{Ac}} / \Delta t}{\Phi_{\text{Ac},\lambda}} \quad (14)$$

De acordo com a lei de Beer-Lambert, o número de fótons absorvidos pelo actinômetro no comprimento de onda λ é dada pela Equação 15:

$$P_{\text{abs},\lambda} = P_{0,\lambda} (1 - 10^{-A_{\text{Ac},\lambda}}) \quad (15)$$

em que $P_{0,\lambda}$ é a taxa de incidência de fótons e $A_{\text{Ac},\lambda}$, a absorvância do actinômetro no comprimento de onda λ . Combinando-se as Equações 14 e 15, e considerando a transmitância da parede do poço do foto-reator (T_λ), obtém-se a Equação 16:

$$\frac{\Delta n_{\text{Ac}}}{\Delta t} = P_{0,\lambda} \Phi_{\text{Ac},\lambda} (1 - 10^{-A_{\text{Ac},\lambda}}) T_\lambda \quad (16)$$

Considerando o espectro de emissão de radiação policromática pela lâmpada, obtém-se a expressão para cálculo da potência radiante incidente no reator fotoquímico:

$$E_{\text{incidente}} = \frac{\left(\frac{\Delta n_{\text{Ac}}}{\Delta t} \right)_{\text{exp}} \tilde{N}}{\int_{\lambda} \frac{S_{e,\lambda} (1 - 10^{-A_{\text{Ac},\lambda}}) \Phi_{\text{Ac},\lambda} T_\lambda}{E_{f,\lambda}}} = \frac{\left(\frac{\Delta n_{\text{Ac}}}{\Delta t} \right)_{\text{exp}} \tilde{N}}{\int_{\lambda} \frac{S_{e,\lambda} (1 - 10^{-A_{\text{Ac},\lambda}}) \Phi_{\text{Ac},\lambda} T_\lambda}{hc / \lambda}} \quad (17)$$

em que $S_{e,\lambda}$ corresponde à potência radiante relativa da lâmpada para cada comprimento de onda, λ ; T_λ é a transmitância do material da parede do poço em que se insere a lâmpada (ou da parede do foto-reator); $E_{f,\lambda}$ é a energia do fóton, calculada pela Lei de Planck ($E_{f,\lambda} = hc/\lambda$, sendo h a constante de Planck e c , a velocidade da luz); e \tilde{N} é o número de Avogadro. Por sua vez, a taxa de incidência de fótons P_0 é calculada pela Equação 18:

$$P_0 = \int_{\lambda} \frac{S_{e,\lambda} T_\lambda}{E_{f,\lambda}} E_{\text{incidente}} \quad (18)$$

3.5 Degradação de clorofenóis

Os clorofenóis (CF) são substâncias organocloradas formadas a partir do fenol (1-hidroxibenzeno) pela substituição no anel do fenol por um ou vários átomos de cloro. Existem dezenove congêneres que vão desde os monoclorofenóis até o pentaclorofenol. A Figura 3.8 apresenta alguns exemplos.

Os clorofenóis constituem um grupo importante de contaminantes de difícil biodegradação (ABE; TANAKA, 1997). Devido a sua alta toxicidade, carcinogenicidade e persistência, foram designados como poluentes prioritários pela EPA norte-americana (ATSDR, 2005). São extensamente usados em aplicações industriais e entram no meio ambiente como consequência de derrames acidentais e/ou como produtos de degradação de outros compostos. Comumente encontram-se no solo, sedimentos, águas superficiais e efluentes industriais (ANNACHHATRE; GHEEWALA, 1996; CZAPLICKA, 2004).

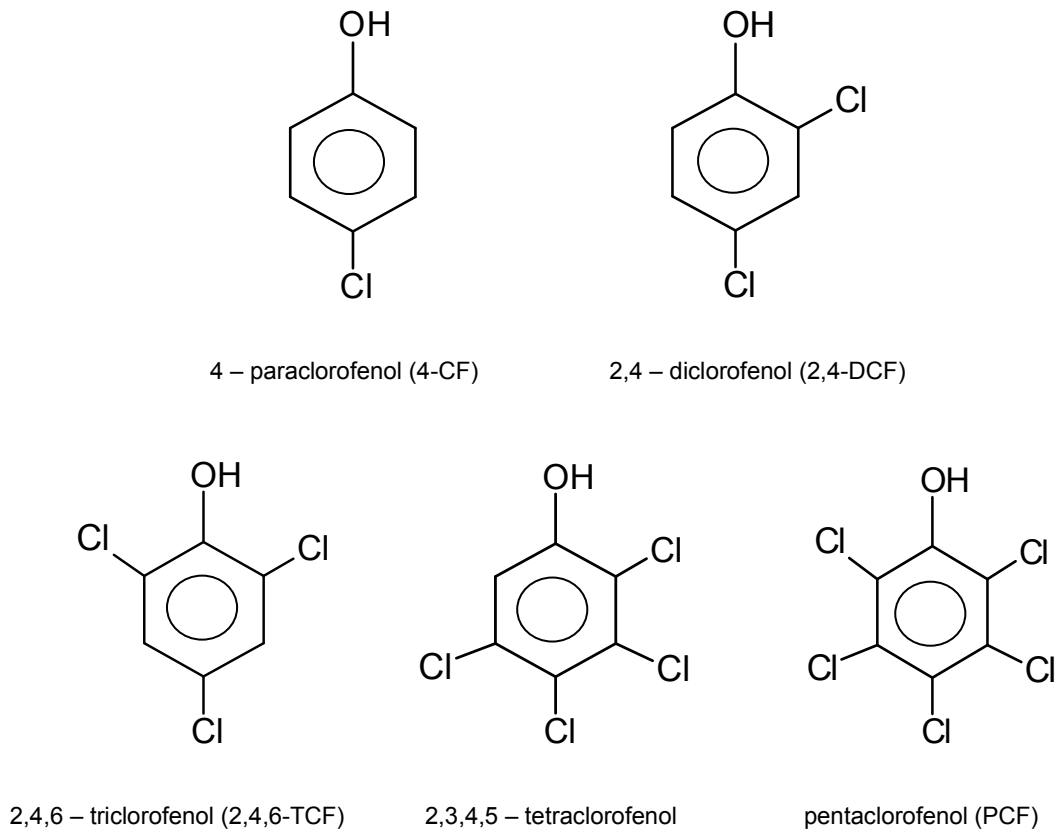


Figura 3.8 - Fórmula estrutural de alguns clorofenóis.

Segundo o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), que estabelece limites individuais para cada substância em cada classe dos corpos d'água receptores, são considerados os seguintes padrões de emissão de clorofenóis para águas doces, classe 1 (CONAMA, 2005): 2-clorofenol (2-CF): $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$; 2,4-diclorofenol (2,4-DCF): $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$; pentaclorofenol: $0,009 \text{ mg L}^{-1}$.

Os órgãos ambientais tornam-se cada vez mais rígidos quando se trata de poluição de águas, fato que pode ser traduzido em padrões de emissão mais rigorosos e em formas de disposição de maior custo. Hoje, em várias partes do Brasil, as indústrias já pagam tanto para consumir a água em seu processo de produção como para devolvê-la ao meio, além de pagarem multas severas caso excedam o limite de emissão de efluente estabelecido ou se o mesmo possuir toxicidade acima da permitida.

Devido aos seus muitos usos, o 2,4-diclorofenol (2,4-DCF), é um poluente comum nos efluentes industriais, sendo usado como intermediário na produção de pesticidas e herbicidas, e na manufatura de certos compostos usados em antisépticos e desinfetantes (MARK, 1992). O 2,4-DCF também é usado na produção de clorofenóis com maior número de átomos de cloro no anel e outros produtos como os fenoxi-herbicidas (GIMENO *et al.*, 2005).

O pentaclorofenol tem sido usado amplamente na agricultura e na indústria como componente de fungicidas, bactericidas, herbicidas, inseticidas, biocidas e preservantes da madeira (CROSBY *et al.*, 1981). O PCF também é conhecido como precursor da formação de dibenzo-*p*-dioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados, que são muito mais perigosos (HARNLY *et al.*, 2000).

A aplicação do processo foto-Fenton para degradar 2-clorofenol foi estudada por POULOPOULOS *et al.* (2008), partindo de diferentes concentrações iniciais de poluente e de H_2O_2 , obtendo para concentrações iniciais de poluente menores que 500 mg L^{-1} remoções de até 95% após 150 minutos de reação, com concentrações de ferro acima de 28 mg L^{-1} . MOMANI, SANS e ESPLUGAS (2004) investigaram a degradação de 2,4-diclorofenol aplicando diferentes POAs (UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton e foto-Fenton) sendo o processo foto-Fenton o que apresentou melhor eficiência (100% de remoção de 2,4- DCF) em 60 minutos de reação, com constante cinética de pseudo primeira ordem igual a $0,057 \text{ min}^{-1}$, nas seguintes condições: 100 mg L^{-1} de 2,4-DCF, $75 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ e $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe(II)}$.

Experimentos em laboratório usando as tecnologias UV, H₂O₂/UV, Fe(III)/UV e foto-Fenton foram realizados por BAYARRI *et al.* (2007), assim como experimentos em planta piloto solar (O₃/Fe(II)/UV e fotocatalise), para estudar a degradação de 2,4-DCF (100 mg L⁻¹ de concentração inicial), sendo o processo foto-Fenton mais vantajoso tanto em laboratório, como em planta piloto.

NOGUEIRA e MODÉ (2002) estudaram a influência da vazão de alimentação em um reator fotoquímico, com irradiação artificial, na fotodegradação de 2-CF; 4-CF; 2,4-DCF e 2,4,6-TCF, obtendo menores porcentagens de remoção de carbono orgânico total (TOC) com o aumento da vazão da alimentação. Os autores observaram que a taxa de degradação aumentava ligeiramente com o aumento do número de átomos de cloro ligados ao anel aromático, observação feita também por DAVIES e HUANG (1990); BENITEZ *et al.* (2000).

A degradação de uma mistura de clorofenóis (4-CF, 2,4-DCF, 2,4,6-TCF e pentaclorofenol), com concentrações iniciais de 50 e 100 mg L⁻¹, foi estudada por ESSAM *et al.* (2007), mediante processos oxidativos envolvendo TiO₂/UV, TiO₂/H₂O₂, TiO₂/H₂O₂/UV, sendo este último seguido de um tratamento biológico, em que se obteve remoção completa do produto de partida e mais de 98% de remoção de cloro orgânico.

PETRIER *et al.* (1992) estudaram a degradação de PCF em solução aquosa, usando ondas de ultrassom, obtendo mineralização do PCF a CO₂ quando a solução foi saturada com ar ou oxigênio, produção de CO no caso da mistura com argônio, e formação de nitrito e nitrato quando a reação foi conduzida com soluções aeradas.

Um estudo de degradação fotocatalítica de PCF em solução aquosa, empregando TiO₂ imobilizado, foi realizado por GUNLAZUARDI e LINDU (2005). Foi utilizada concentração inicial de PCF de 10 mgC L⁻¹, obtendo-se a mineralização do poluente após de 16 horas de reação.

PÉREZ-MOYA *et al.* (2007) aplicaram o processo foto-Fenton na degradação de 2-CF e estudaram a evolução da toxicidade ao longo do processo, caracterizando os níveis de toxicidade do 2-CF e dos intermediários, como função da temperatura e das quantidades dos reagentes de Fenton utilizadas. Um planejamento experimental fatorial foi aplicado para avaliar a influência de cada variável sobre a remoção de

TOC, após 30 minutos de reação. O principal efeito favorável encontrado sobre esta resposta foi a concentração de H_2O_2 .

A eficiência do processo foto-Fenton na foto-degradação de ácido dicloroacético e de 2,4-DCF foi avaliada por NOGUEIRA e GUIMARÃES (2000), utilizando lâmpadas de luz negra e luz solar como fonte de radiação, sendo os resultados posteriormente comparados. O pH ótimo de trabalho observado foi de 2,5 - 2,8. A eficiência da descloração dos compostos estudados aumentou com o incremento das concentrações de H_2O_2 e Fe(II) . A porcentagem de descloração foi de 61% com radiação solar e de 65% usando radiação artificial.

ENGWALL, PIGNATELLO e GRASSO (1999) trataram uma solução aquosa saturada de PCF utilizando o processo foto-Fenton nas seguintes condições: 1000 mg L^{-1} de PCF, $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{H}_2\text{O}_2]$, $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{Fe(II)}]$, $\text{pH}=2,75$, 25°C e 180 minutos de reação. A remoção percentual de TOC após os 180 min de tratamento foi de 80%, enquanto que a descloração foi total por volta dos 20 minutos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Foram utilizados os seguintes compostos: 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) ($\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$, Sigma Aldrich, 99%); pentaclorofenol (PCF) ($\text{Cl}_5\text{C}_6\text{HO}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , solução aquosa 29% m/m); sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, >98% m/m); solução inibidora preparada a partir de iodeto de potássio (KI, 99% m/m), sulfito de sódio (Na_2SO_3 , 98% m/m) e hidróxido de sódio (NaOH, 97 % m/m); ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98% m/m). Todas as soluções foram preparadas com água destilada.

4.2 Equipamento

Os experimentos foram realizados em um reator fotoquímico (Ace Glass, modelo 7863-20), com volume líquido de 0,85 L, de fluxo ascendente e acoplado a um tanque de mistura externo encamisado, agitado e não irradiado. Um poço em quartzo foi disposto vertical e axialmente no interior do reator, para inserção da lâmpada de vapor de mercúrio Philips HPLN. As características espectrais da lâmpada e do poço são apresentadas na Figura 4.1.

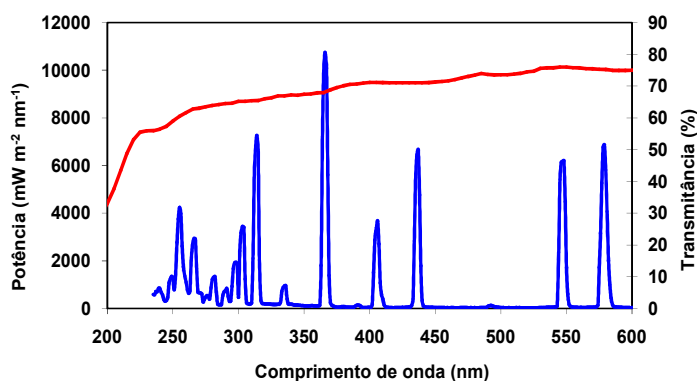


Figura 4.1 - Espectros de emissão da lâmpada (Philips HPLN, 125 W) (em azul), medido com o espectrorradiômetro Luzchem SPR-02, e de transmissão do poço de quartzo (em vermelho).

A temperatura do líquido foi controlada em $30\pm 2^\circ\text{C}$ por meio de um banho termostático (Julabo, modelo CE). A circulação entre o reator e o tanque foi realizada por meio de uma bomba centrífuga (vazão de $1,4\text{ L min}^{-1}$). Um medidor portátil YSI modelo 556 MPS foi usado para medida de oxigênio dissolvido (OD), pH e temperatura do líquido, usando a célula de fluxo YSI modelo 5083.

O reator foi operado em batelada com recirculação e alimentação contínua da solução de H_2O_2 , cuja admissão ao tanque foi realizada usando uma bomba peristáltica à vazão $1,6\text{ mL min}^{-1}$ (Ismatec IPC). O reator fotoquímico é disposto no interior de uma caixa metálica evitando a exposição à radiação UV. Na Figura 4.2 apresentam-se o esquema e a fotografia do reator fotoquímico.

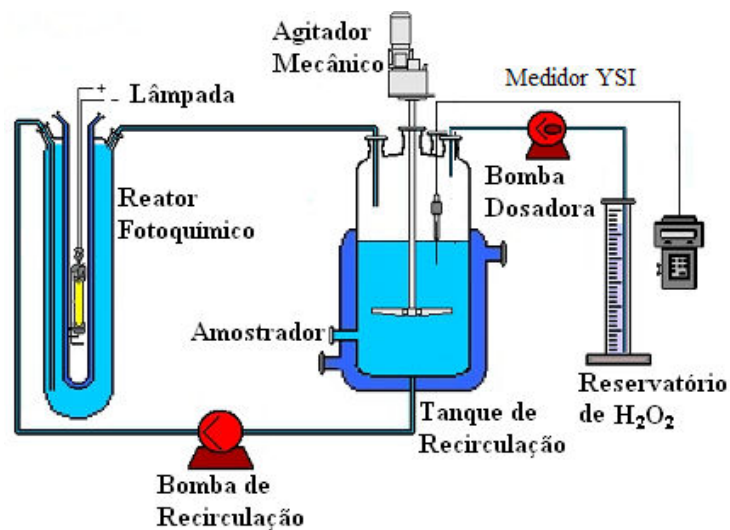


Figura 4.2 – Esquema e fotografia do equipamento experimental.

4.3 Procedimento experimental

A metodologia empregada nos experimentos compreende:

1. Transferência das soluções preparadas de clorofenol e de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para o tanque e acionamento do agitador para homogeneização;
2. Ajuste do pH com solução aquosa de H_2SO_4 em $2,8 \pm 0,2$ (NOGUEIRA, GUIMARAES, 2000). Este pH foi mantido constante (adicionando-se gotas de solução de NaOH ou de solução de H_2SO_4 , segundo o caso, ao longo do tempo de reação em todos os experimentos);
3. Acionamento simultâneo da lâmpada e da bomba peristáltica (vazão de $1,6 \text{ mL min}^{-1}$) para dosagem da solução de H_2O_2 . Início da contagem do tempo de experimento (total de 70 minutos);
4. Coleta das amostras (6 mL) em diferentes tempos de reação e medição da quantidade de oxigênio dissolvido (OD), usando o medidor multiparamétrico YSI;
5. Caracterização das amostras segundo específicas técnicas analíticas;
6. Descarga adequada e limpeza do equipamento.

No caso do PCF, devido à baixa solubilidade em água ($0,1\text{g}/100 \text{ mL H}_2\text{O}$), foi preparado 1 L de solução mãe, dissolvendo 1,4 g de PCF em uma solução $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, preparada com água destilada (ZENG e MCKINLEY, 2006). Para realizar cada experimento foi retirada a alíquota correspondente. O pH foi ajustado num valor perto de 5 com solução aquosa de H_2SO_4 , antes de começar a reação.

4.4 Análises

Para a análise da concentração de carbono orgânico dissolvido total (TOC), adicionou-se às amostras coletadas dos experimentos solução inibidora contendo KI, Na_2SO_3 e NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ cada), na proporção de 5:2 v/v (amostra:solução), a fim de interromper a reação por decomposição do H_2O_2 e promover a precipitação

dos íons Fe(II)/Fe(III) (LEI *et al.*, 1998). Em seguida, todas as amostras foram filtradas em membrana Sartore de 0,45 μm e acidificadas com uma gota de solução de H_2SO_4 , e analisadas quanto ao teor de carbono orgânico usando o equipamento Shimadzu TOC-5000A. O equipamento mede a concentração total de carbono (TC) e a concentração de carbono inorgânico (IC) presentes na solução. A diferença dos dois valores é a concentração total de carbono orgânico. As análises foram feitas imediatamente após a coleta das amostras. Para cada amostra são realizadas de 3 a 5 leituras, sendo a média calculada a partir das 3 melhores leituras. O método considera a medida aceitável quando esta tiver um coeficiente de variação de no máximo 2%.

Cada amostra coletada foi analisada em um espectrofotômetro UV/Visível (Varian Cary 50), obtendo-se a absorvância em função do comprimento de onda entre 190 e 820 nm, na ausência da solução inibidora.

Para alguns experimentos, a toxicidade aguda do efluente, antes e após o tratamento, foi caracterizada por bioensaios com *Artemia* sp. (VEIGA; VITAL, 2002).

4.5 Planejamento experimental

Adotou-se um planejamento experimental em múltiplos níveis Doehlert (OLIVEROS *et al.*, 1997; TEIXEIRA; GUARDANI; NASCIMENTO, 2004), com o objetivo de avaliar os efeitos das seguintes variáveis:

- X_1 : Concentração inicial de clorofenol (TOC_0);
- X_2 : Concentração de peróxido de hidrogênio ($[\text{H}_2\text{O}_2]$);
- X_3 : Concentração de ferro ($[\text{Fe(II)}]$);
- X_4 : Potência elétrica da lâmpada (X_4).

Os intervalos de variação apresentados na Tabela 4.1 foram baseados na literatura (BAUER *et al.*, 1999; BENITEZ *et al.*, 2000), tendo como critério de escolha a máxima abrangência das concentrações iniciais (máxima e mínima) das variáveis estudadas (X_1 , X_2 e X_3). O TOC_0 foi estudado em 5 níveis, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe(II)}]$ em sete, e a potência elétrica da lâmpada em três valores, resultando em um total de 23

experimentos, incluindo as repetições do ponto central. Como não foram feitas réplicas de todos os experimentos, a reprodutibilidade foi avaliada a partir destas repetições do ponto central. Neste texto, $[Fe(II)]$ refere-se à concentração de Fe(II) adicionada à solução aquosa, e $[H_2O_2]$ é a concentração de peróxido de hidrogênio no meio reacional, que seria obtida caso toda a solução de H_2O_2 tivesse sido adicionada no tempo $t=0$. A variável codificada X_i está associada a cada variável original U_i , como definido pela Equação 19:

$$X_i = \frac{(U_i - U_{i0})}{\Delta U_i} \quad (19)$$

em que

$$U_{i0} = \frac{(U_{i,max} + U_{i,min})}{2} \quad (20)$$

é o valor de U_i no centro da região experimental e

$$\Delta U_i = \frac{(U_{i,max} - U_{i,min})}{2} \quad (21)$$

corresponde à menor divisão do intervalo de variação da variável U_i . Na construção do planejamento Doehlert, o domínio experimental foi definido por U_{i0} e o intervalo de variação ΔU_i , como mostrado na Tabela 4.1, para o 2,4-diclorofenol e o pentaclorofenol.

Tabela 4.1 – Domínio experimental das variáveis estudadas.

2,4 – Diclorofenol (2,4-DCF)					
Variáveis X_i	U_{\min}	U_{\max}	Níveis	U_{i0}	ΔU_i
TOC ₀ (mgC L ⁻¹)	0,3	10,0	5	374,4	345,6
[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	0,5	140,0	7	70,3	69,7
[Fe(II)] (mmol L ⁻¹)	0,01	2,0	7	1	0,9
Potência elétrica da lâmpada (W)	80	250	3	165	85
Pentaclorofenol (PCF)					
Variáveis	U_{\min}	U_{\max}	Níveis	U_{i0}	ΔU_i
TOC ₀ (mgC L ⁻¹)	0,3	3,0	5	122,4	100,8
[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	0,5	42,0	7	21,3	20,8
[Fe(II)] (mmol L ⁻¹)	0,01	0,6	7	0,01	0,6
Potência elétrica da lâmpada (W)	80	250	3	165	85

Três respostas foram analisadas:

- Y_1 : Remoção porcentual de TOC após 70 minutos de reação (%);
- Y_2 : TOC removido após 70 minutos de reação (mgC L⁻¹);
- Y_3 : Taxa máxima de remoção de TOC (mgC L⁻¹ min⁻¹).

A resposta Y_1 foi calculada conforme a Equação 22:

$$\text{Remoção de TOC} = \frac{(\text{TOC}_0 - \text{TOC}_{70})}{\text{TOC}_0} \quad (22)$$

em que TOC₇₀ corresponde à concentração remanescente de carbono orgânico na solução aquosa após 70 minutos de reação. A taxa máxima de remoção de TOC (Y_3), corresponde à máxima tangente à curva ajustada aos dados de TOC em função do tempo (exemplificado no anexo 1). A relação entre cada resposta Y_j e cada fator experimental X_i foi descrita por um modelo quadrático de superfície de resposta com 15 coeficientes (Equação 23). Para o ajuste do modelo quadrático, utilizou-se o *software* Statgraphics Plus v.3.

$$Y_j = b_0 + \sum_i b_i X_i + \sum_i b_{ii} X_i^2 + \sum_i \sum_k b_{ik} X_i X_k \quad (23)$$

4.6 Metodologia de toxicidade

Os bioensaios foram realizados por meio da exposição do crustáceo *Artemia* sp. a soluções de 2,4-DCF de diferentes concentrações, a 25°C. Os bioensaios seguiram metodologias padronizadas (VEIGA; VITAL, 2002), descritas brevemente a seguir.

Para a realização das etapas de eclosão de cistos de *Artemia* sp., maturação de náuplios, preparação de amostras de efluentes e dos testes de toxicidade propriamente ditos, foi preparada solução de “água do mar sintética” conforme procedimento descrito na literatura (VEIGA; VITAL, 2002), nas seguintes etapas (para 5 L):

- 1) Dissolveram-se em 500 mL de água destilada (balão A) 0,015 g de NaF, 0,1 g de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,15 g de H_3BO_3 , 0,5 g de KBr e 3,5 g de KCl;
- 2) Dissolveram-se em 1000 mL de água destilada (balão F) 7,35 g de $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 3) Dissolveram-se em 1000 mL de água destilada (balão G) 20 g de Na_2SO_4 ;
- 4) Dissolveram-se em 500 mL de água destilada (balão H) 53,9 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- 5) Dissolveram-se em 1000 mL de água destilada (balão I) 117,5 g de NaCl;
- 6) Dissolveram-se em 500 mL de água destilada (balão J) 0,1 g de $\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 1 g de NaHCO_3 ;
- 7) Mediram-se 500 mL de água destilada (balão 7).

As soluções foram transferidas para um frasco de 5 L, na ordem em que foram preparadas. A água do balão 7 foi utilizada para lavar os balões de cada solução. A solução final foi agitada, usando um agitador magnético, por 24 horas. O volume usado nos bioensaios foi separado em béquer e aerado por 24 horas antes do uso; no dia da utilização da água do mar sintética, a concentração de oxigênio dissolvido devia ser, no mínimo, igual a 90% da concentração de saturação a 20°C, o pH de $8,0 \pm 0,5$ e a salinidade medida por meio de refratômetro de $35 \pm 1 \text{ g L}^{-1}$.

No frasco de eclosão dos cistos de *Artemia* sp. (norma CONTEC N-2588, Petrobrás) foram adicionados 850 mL de água do mar sintética aerada e 0,4 g de cistos. O frasco foi incubado a 25°C durante 24 horas, na ausência de luz. Após ser retirado da estufa incubadora, incidiu-se luz na direção da torneira do frasco, aguardando-se alguns minutos. Os náuplios foram coletados em béquer de 100 mL.

Os náuplios foram incubados novamente no mesmo béquer a 25°C, na ausência de luz, por 24 horas a 25±1°C em 10 mL de soluções cuja toxicidade se deseja avaliar, em 4 réplicas. Após a incubação, determinou-se o número de organismos mortos em cada réplica de concentração. Como controle positivo, utilizou-se solução de dodecil sulfato de sódio (DSS) e, como controle negativo, água do mar sintética.

4.7 Actinometria do reator fotoquímico

Empregou-se actinometria de ferrioxalato. Utilizou-se solução aquosa contendo ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0,75 mol L⁻¹ e Fe³⁺ 0,15 mol L⁻¹ (a partir de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), preparada em sala escura. O volume de solução foi de 2 L, a qual foi transferida para o reator e recirculada durante 10 minutos antes de ser irradiada, em batelada com recirculação da solução. Durante esta etapa, e em todo o experimento, a solução foi borbulhada continuamente com N₂ (Air Products, 99%) para evitar a oxidação do Fe(II). Após o acionamento da lâmpada coletaram-se amostras de 0,25 mL a cada 2 minutos. As amostras foram transferidas para frascos âmbar protegidos com papel alumínio, contendo 24,75 mL de solução complexante (ácido acético 0,5 mol L⁻¹, acetato de sódio 0,5 mol L⁻¹ e 1,10-fenantrolina 0,01 mol L⁻¹), preparada em sala escura. O tempo total de irradiação da solução do actinômetro foi de 10 minutos. Para garantir complexação completa, as soluções contidas nos frascos foram agitadas vigorosamente e deixadas em repouso por 90 minutos, medindo-se a absorbância de cada amostra a 510 nm usando o espectrofotômetro UV-Visível Varian Cary 50. Para o cálculo dos valores da [Fe(II)] de cada amostra, empregou-se uma curva de calibração obtida previamente a partir de soluções de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de concentrações conhecidas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização actinométrica do reator

O experimento de actinometria de ferrioxalato, realizado no reator fotoquímico de bancada com a lâmpada de 125 W, foi procedido conforme descrito no item 4.7. No intervalo de tempo considerado (10 minutos), a formação de $[\text{Fe(II)}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ a partir de $[\text{Fe(III)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ apresentou cinética de ordem zero com taxa de reação $\Delta n_{\text{Ac}}/\Delta t = 3,4589 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$. A Figura 5.1 apresenta a evolução da concentração de Fe(II) em função do tempo de irradiação obtida no experimento actinométrico.

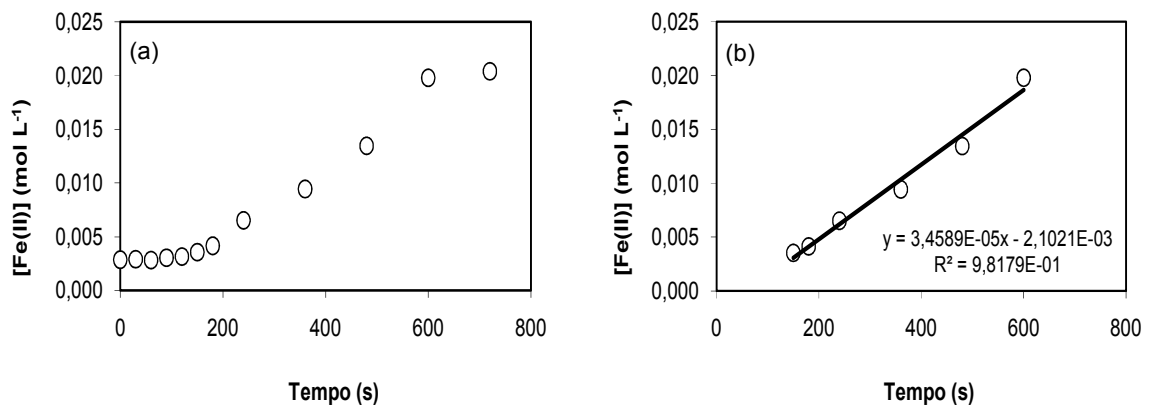


Figura 5.1 – (a) Evolução da concentração de Fe(II) na solução actinométrica em função do tempo de irradiação. (b) Ajuste linear para obtenção da taxa de reação.

Os cálculos actinométricos foram realizados usando a taxa $\Delta n_{\text{Ac}}/\Delta t$ e as Equações 17 e 18, a partir do espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio (Figura 5.1), medido com o espectroradiômetro Luzchem SPR-02, e do espectro de transmissão do material do poço de imersão da lâmpada, medido com o espectrofotômetro Varian Cary 50, da Figura 3.6 (rendimento quântico para formação de Fe(II) a partir de ferrioxalato) e 3.7 (espectro de absorção da solução de ferrioxalato).

Note-se também que acima de 600 nm os valores de $P_{\text{abs},\lambda} = P_{0,\lambda}(1 - 10^{-A_{\text{abs},\lambda}})$ são praticamente iguais a zero (Figura 3.7), de modo que os fótons emitidos pela

lâmpada acima desse comprimento de onda não foram aproveitados pelo actinômetro. A taxa de emissão de fótons obtida foi $P_0 = 9,31 \times 10^{-5}$ einstein s^{-1} . No intervalo de comprimentos de onda considerado no experimento actinométrico (235-600 nm), o valor de P_0 corresponde a 34% da potência elétrica da lâmpada.

5.2 Resultados dos experimentos com 2,4-Diclorofenol

5.2.1 Experimento preliminar

Foi realizado um experimento Fenton nas condições do ponto central do planejamento experimental (Tabela 4.1, $[H_2O_2] = 70,3$ mmol L^{-1} ; $[Fe(II)] = 1$ mmol L^{-1} ; sem irradiação). O gráfico de TOC em função do tempo, apresentado no Anexo 2, indica remoção porcentual máxima de TOC de somente 21,6%. Esse resultado sugere que somente a irradiação da solução aquosa de 2,4-DCF usando a lâmpada Philips HPLN, na ausência do oxidante e do Fe(II), resulta em degradação do 2,4-DCF e remoção de TOC ainda menores, como verificado por MOMANI *et al.* (2004). De fato, esses autores obtiveram remoção do poluente inferior a 5% após 70 minutos de reação em sistema irradiado (300-400 nm), sem adição de quaisquer outros reagentes. Resultado similar foi obtido por BAYARRI *et al.* (2007), para os quais o TOC permaneceu praticamente constante sob irradiação UV durante todo o experimento. De fato, a absorção do 2,4-DCF em solução aquosa é mínima acima de 300 nm (cf. Figura 5.6).

5.2.2 Resultados de TOC (carbono orgânico total) e OD (oxigênio dissolvido)

A Tabela 5.1 apresenta as condições experimentais em termos de variáveis codificadas, assim como os seus valores reais e as variáveis de resposta estudadas. Os gráficos de TOC e OD para todos os experimentos são apresentados no anexo 3.

Tabela 5.1 - Planejamento experimental em termos das variáveis independentes codificadas, variáveis independentes reais e respostas obtidas.

Numero de exp.	X_1^a	X_2^b	X_3^c	X_4^d	TOC ₀ (mgC.L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mmol.L ⁻¹)	[Fe(II)] (mmol.L ⁻¹)	Lâmpada (W)	Y_1^e (%)	Y_2^f (mgC.L ⁻¹)	Y_3^g (mgC.L ⁻¹ .min ⁻¹)
1	1,0 (1,000)	0,000	0,000	-0,471	521,1	70,3	1,0	125	54,1	281,8	5,61
2	-1,0 (-1,000)	0,000	0,000	-0,471	28,5	70,3	1,0	125	63,8	18,2	1,75
3	0,5 (0,415)	0,866	0,000	-0,471	377,0	130,7	1,0	125	99,9	376,7	8,27
4	-0,5 (-0,564)	-0,866	0,000	-0,471	135,9	9,9	1,0	125	31,0	42,2	0,91
5	0,5 (0,450)	-0,866	0,000	-0,471	385,6	9,9	1,0	125	18,6	58,7	1,96
6	-0,5 (-0,514)	0,866	0,000	-0,471	148,3	130,7	1,0	125	97,5	144,6	9,91
7	0,5 (0,504)	0,289	0,817	-0,471	398,9	90,4	1,8	125	39,3	156,8	3,20
8	-0,5 (-0,660)	-0,289	-0,817	-0,471	112,2	50,1	0,2	125	95,3	106,9	3,36
9	0,5 (0,406)	-0,289	-0,817	-0,471	374,8	50,1	0,2	125	25,2	94,4	1,68
10	0,0 (0,075)	0,577	-0,817	-0,471	256,3	110,5	0,2	125	94,5	242,3	3,65
11	-0,5 (-0,568)	0,289	0,817	-0,471	134,9	90,4	1,8	125	98,6	133,0	9,82
12	0,0 (0,125)	-0,577	0,204	-0,471	305,6	29,9	1,2	125	56,9	174,3	2,94
13	0,5 (0,558)	0,289	0,204	0,791	412,3	90,4	1,2	250	99,0	408,2	10,39
14	-0,5 (-0,244)	-0,289	-0,204	-0,791	214,8	50,1	0,8	80	96,9	207,4	4,63
15	0,5 (0,540)	-0,289	-0,204	-0,791	407,7	50,1	0,8	80	28,0	114,0	2,79
16	0,0 (0,083)	0,577	-0,204	-0,791	295,3	110,5	0,8	80	86,6	255,7	3,95
17	0,0 (0,189)	0,000	0,612	-0,791	321,4	70,3	1,6	80	94,0	302,0	5,78
18	-0,5 (-0,432)	0,289	0,204	0,791	168,4	90,4	1,2	250	99,5	167,6	10,14
19	0,0 (0,224)	-0,577	0,204	0,791	330,0	29,9	1,2	250	47,1	155,3	3,01
20	0,0 (-0,115)	0,000	-0,612	0,791	246,4	70,3	0,4	250	97,1	239,2	9,88
21	0,0 (-0,099)	0,000	0,000	-0,471	250,6	70,3	1,0	125	99,9	250,3	10,21
22	0,0 (-0,133)	0,000	0,000	-0,471	241,9	70,3	1,0	125	99,7	241,2	10,79
23	0,0 (-0,060)	0,000	0,000	-0,471	259,3	70,3	1,0	125	99,9	267,4	10,74

a: Concentração inicial de TOC. **b:** Concentração inicial de peróxido. **c:** Concentração inicial de Fe(II). **d:** Potência da lâmpada. **e:** Remoção percentual de TOC. **f:** TOC removido. **g:** Taxa máxima de remoção de TOC.

Devido à baixa solubilidade do 2,4-Diclorofenol em água, encontraram-se dificuldades em obter valores de TOC_0 exatamente iguais aos calculados com U_{i0} e ΔU_i da Tabela 4.1. Assim, os valores da variável normalizada X_1 foram recalculados, considerando os novos valores extremos (521,1 e 28,5 mgC L^{-1}), obtidos após a realização de todos os experimentos (valores apresentados na sétima coluna da Tabela 5.1). Os valores em parênteses da Tabela 5.1 correspondem aos valores recalculados de X_1 com base nos valores de U_{i0} e ΔU_i reais (273,6 e 244,8 mgC L^{-1} , respectivamente) e que foram utilizados na análise de superfície de resposta.

As análises dos resultados de TOC permitem acompanhar a degradação do DCF em termos de quantidade de carbono orgânico total dissolvido na solução, ao longo da reação.

Foram realizados três experimentos no ponto central do planejamento Doehlert, para verificar a reprodutibilidade experimental. Os resultados são apresentados na Figura 5.2. Considera-se satisfatória a reprodutibilidade, com desvio-padrão médio igual a 7,49 mgC L^{-1} .

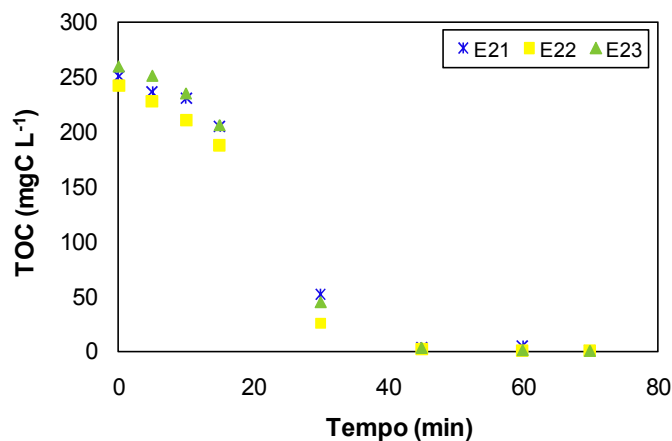


Figura 5.2 - Comparação entre os experimentos com 2,4-Diclorofenol realizados no ponto central.

Discutem-se a seguir as curvas de TOC e OD representativas para determinados experimentos agrupados, de acordo com o TOC_0 codificado inicialmente. Na Figura 5.3 apresentam-se curvas de variação de TOC com o tempo e a concentração de oxigênio

dissolvido correspondente, para o valor codificado nominal $X_1=0,5$ de TOC_0 . A Tabela 5.2 apresenta os respectivos valores das variáveis independentes Y_j de resposta.

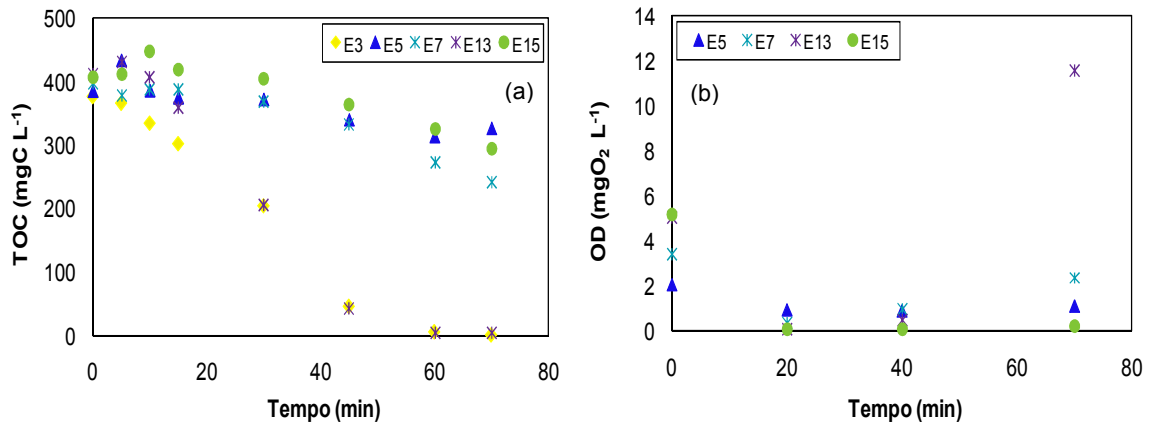


Figura 5.3 – (a) Variação de TOC em função do tempo de reação para experimentos com 2,4-diclorofenol selecionados (valor nominal $X_1=0,5$). (b) Variação da concentração de oxigênio dissolvido correspondente. A medida de OD do E3 não foi feita por indisponibilidade do aparelho.

Tabela 5.2 – Condições e resultados dos experimentos correspondentes ao valor nominal $X_1=0,5$.

Exp.	TOC_0 (mgC L^{-1})	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mmol L^{-1}	$[\text{Fe(II)}]$ mmol L^{-1}	Lâmp. W	Y_1 (%)	Y_2 (mgC L^{-1})	Y_3 ($\text{mgC L}^{-1} \text{min}^{-1}$)
E3	377,0	130,7	1,0	125	99,9	376,7	8,27
E5	385,6	9,9	1,0	125	18,6	58,7	1,96
E7	398,9	90,4	1,8	125	39,3	156,8	3,20
E13	412,3	90,4	1,2	250	99,0	408,2	10,39
E15	407,7	50,1	0,8	80	28,0	114,0	2,79

Os efeitos positivos de $[\text{H}_2\text{O}_2]$, de $[\text{Fe(II)}]$ e da potência da lâmpada no processo foto-Fenton podem ser observados comparando-se os experimentos E13 e E15. O experimento E13 mostrou o melhor desempenho para as respostas analisadas (Figura 5.3a), obtendo-se 99% de remoção de TOC nas seguintes condições: $\text{TOC}_0=412,3 \text{ mgC L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=90,4 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{Fe(II)}]=1,2 \text{ mmol L}^{-1}$; potência da lâmpada 250 W. Neste, a quantidade total de TOC removido correspondente foi de $408,2 \text{ mgC L}^{-1}$ e a taxa máxima de remoção foi consideravelmente alta, $10,39 \text{ mgC L}^{-1} \text{min}^{-1}$. No experimento E15, a remoção de TOC foi muito lenta, obtendo-se somente 28% de

remoção de TOC ao final de 70 minutos (114 mgC L⁻¹ de TOC removido) com TOC₀=407,7 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=50,1 mmol L⁻¹; [Fe(II)]=0,8 mmol L⁻¹; potência da lâmpada 80 W. O experimento E3 também atingiu remoção praticamente total (99,9%), para o qual a concentração de peróxido usada foi a máxima. Já a remoção de TOC do experimento E5 foi baixa, devido à menor [H₂O₂] usada. Para os experimentos com altas remoções de TOC (E3 e E13) os valores de Y₃ correspondentes são maiores quando comparados com os obtidos para os experimentos cuja remoção de TOC não foi muito satisfatória (E5, e E15), isto devido às concentrações de H₂O₂ empregadas nestes experimentos. O comportamento da concentração de OD no experimento E13 mostra um decaimento inicial, seguido por um rápido incremento após 30 minutos de reação, devido à decomposição do peróxido, resultando em O₂ e H₂O depois da quase total remoção de TOC (Figura 5.3b). Contudo, tanto no experimento E15 como no E5, a concentração de OD permaneceu baixa, provavelmente devido às concentrações de H₂O₂ usadas. Nesses experimentos, a queda inicial de OD pode ser explicada pela formação de radicais peroxila (OPPENLÄNDER, 2003).

Na Figura 5.4 apresentam-se as variações de TOC e OD em função do tempo para alguns experimentos com valor codificado nominal de TOC₀ X₁=0,0 e na Tabela 5.3 os respectivos valores das variáveis independentes e das respostas. Como pode ser observado na Figura 5.4a, no experimento E17 obteve-se remoção de TOC de 94% após 70 minutos. Em contraste, o experimento E19 atingiu somente 47% de remoção de TOC, apesar de ter sido usada maior potência de lâmpada (250 W), mas com menor [H₂O₂]. Cabe mencionar que para este último, todas as respostas atingiram aproximadamente a metade dos valores obtidos no experimento E17, devido às menores concentrações de H₂O₂ e Fe(II) usadas. As curvas respectivas de OD (Figura 5.4b) apresentam basicamente o mesmo comportamento observado na Figura 5.3b, ou seja, após a oxidação elevada do composto organoclorado, a quantidade de H₂O₂ adicionada converteu-se em O₂ e H₂O.

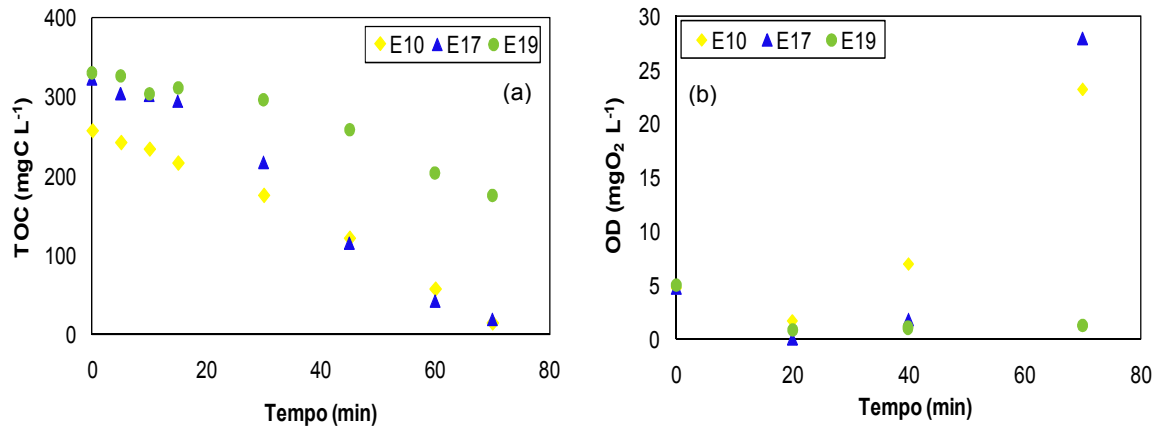


Figura 5.4 – (a) Variação de TOC em função do tempo de reação para alguns experimentos com 2,4-diclorofenol (valor nominal $X_1=0,0$). (b) Variação da concentração de oxigênio dissolvido correspondente.

Tabela 5.3 – Condições e resultados dos experimentos correspondentes ao valor nominal $X_1=0,0$.

Exp.	TOC ₀ (mgC L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] mmol L ⁻¹	[Fe(II)] ₁ mmol L ⁻¹	Lâmp. W	Y ₁ (%)	Y ₂ (mgC L ⁻¹)	Y ₃ (mgC L ⁻¹ min ⁻¹)
E10	256,3	110,5	0,2	125	94,5	242,3	3,65
E17	385,6	70,3	1,6	80	94,0	302,0	5,78
E19	398,9	29,9	1,2	250	47,1	155,3	3,01

Embora os experimentos E4 e E6 (Figura 5.5a) tenham sido realizados nas mesmas condições de [Fe(II)] (1 mmol L⁻¹), potência da lâmpada (125 W) e com TOC₀ similar (Tabela 5.4), o experimento E6 apresentou alta remoção, cerca de 98% do TOC inicial, enquanto que no experimento E4 a remoção foi de apenas 31%. Uma diferença notória foi observada entre as taxas máximas de remoção (resposta Y₃) para estes experimentos (Tabela 5.4), onde a [H₂O₂] empregada foi maior. O experimento E6 apresentou valores mais altos devido ao uso da maior concentração de peróxido de hidrogênio. A mesma tendência pode ser claramente observada comparando os experimentos E3 e E5 (Tabela 5.2). Nos experimentos E8 e E11 foram usados TOC₀ similares, mesma potência de lâmpada, mas diferentes valores de [H₂O₂] e [Fe(II)], sendo obtidos no experimento E11 valores mais altos para as respostas Y₂ e Y₃, devido novamente às maiores concentrações usadas de H₂O₂ e Fe(II); no entanto, as remoções percentuais foram similares. Além disso, pode ser observado que para altos

TOC₀ e mantendo todas as outras variáveis constantes, a taxa máxima de remoção (Y_3) pode aumentar, como observado na comparação dos experimentos E13 e E18.

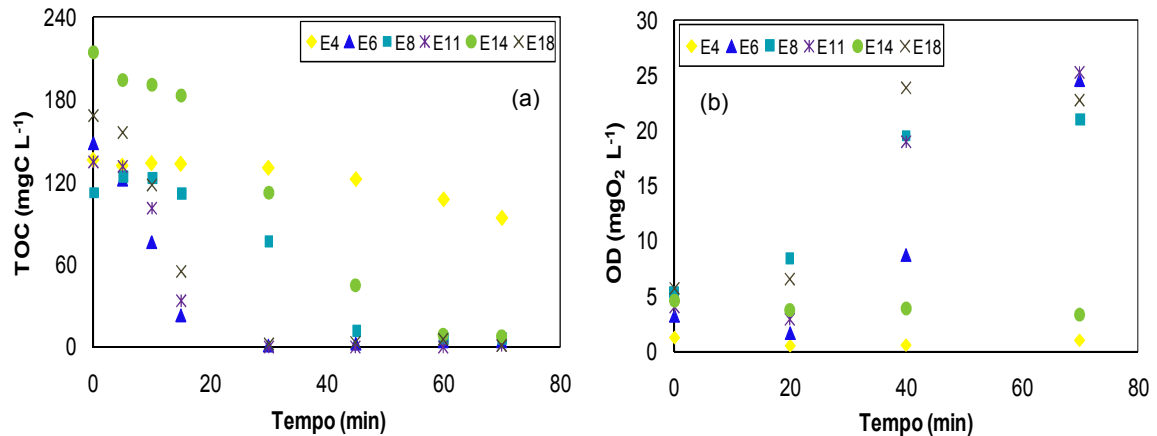


Figura 5.5 - (a) Variação de TOC em função do tempo de reação para alguns experimentos com 2,4-diclorofenol ($X_1=-0,5$). (b) Variação da concentração de oxigênio dissolvido correspondente.

Tabela 5.4 – Condições e resultados dos experimentos correspondentes ao valor nominal $X_1=-0,5$.

Exp.	TOC ₀ (mgC L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] mM	[Fe(II)] mM	Lâmp. W	Y ₁ (%)	Y ₂ (mgC L ⁻¹)	Y ₃ (mgC L ⁻¹ min ⁻¹)
E4	135,9	9,9	1,0	125	31,0	42,2	0,91
E6	148,3	130,7	1,0	125	97,5	144,6	9,91
E8	112,2	50,1	0,2	125	95,3	106,9	3,36
E11	134,9	90,4	1,8	125	98,6	133,0	9,82
E14	214,8	50,1	0,8	80	96,9	207,4	4,63
E18	168,4	90,4	1,2	250	99,5	167,6	10,14

Foram obtidas remoções percentuais por volta de 90%, nos experimentos E6 e E13, após 15 e 45 minutos, respectivamente. Contudo, o TOC removido em 70 minutos (Y_2) e a taxa máxima de remoção (Y_3) foi maior no caso do experimento E13. O comportamento das curvas do oxigênio dissolvido apresentadas na Figura 5.4b, é similar às observadas anteriormente na Figura 5.3b. Os valores de OD muito altos, poderiam ser devidos ao acúmulo de bolhas sobre a membrana do medidor.

Cabe ressaltar que uma pequena porcentagem de TOC removido em experimentos com altos valores de TOC_0 podem, eventualmente, representar elevada quantidade total removida em valor absoluto (mgC L^{-1}). Além disso, nas soluções com altas concentrações de TOC_0 , desenvolve-se rapidamente coloração escura no início do tratamento, incrementando a absorção de fótons, o que provavelmente desacelera o ciclo fotocatalítico do processo foto-Fenton.

5.2.3 Espectro de absorção UV/Visível

A análise espectrofotométrica pode permitir o acompanhamento qualitativo da reação, uma vez que a variação das curvas de absorbância em função do comprimento de onda ao longo do tempo relaciona-se à composição química do meio reacional. O 2,4-DCF apresenta uma banda de absorção no comprimento de onda de 285 nm.

A Figura 5.6 exemplifica espectros de absorção típicos entre 200 e 400 nm ao longo do tempo da reação para os experimentos E13 e E15, cujas amostras foram diluídas na proporção 1:25 v/v. Os espectros mostram que nas condições do experimento E13, o 2,4-DCF é rapidamente removido (10 minutos após do início da reação), porém a remoção de carbono orgânico é gradativa ao longo da reação. Já os espectros obtidos no experimento E15 corroboram a baixa remoção porcentual de TOC obtida (28%), sendo a concentração de carbono orgânico no final da reação ainda elevada ($293,72 \text{ mgC L}^{-1}$).

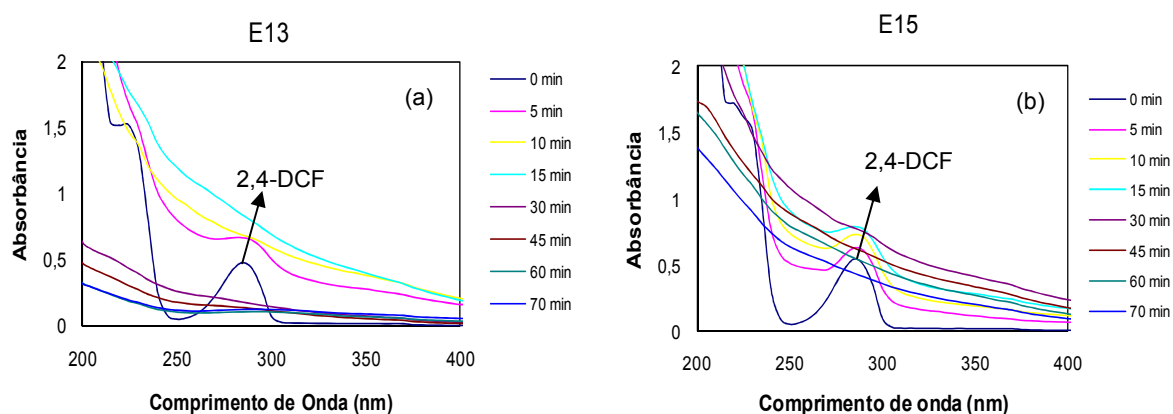


Figura 5.6 - Espectros de absorção em função do tempo para experimentos selecionados. (a) experimento E13, $\text{TOC}_0=412,3 \text{ mgC L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=90,4 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{Fe(II)}]=1,2 \text{ mmol L}^{-1}$; potência da lâmpada 250 W. (b) experimento E15, $\text{TOC}_0=407,7 \text{ mgC L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=50,1 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{Fe(II)}]=0,8 \text{ mmol L}^{-1}$; potência da lâmpada 80 W.

5.2.4 Bioensaios de toxicidade

A Figura 5.7 apresenta resultados do teste de toxicidade (24 horas) realizado para o experimento E7, confirmando claramente a efetividade do processo foto-Fenton na redução da toxicidade do 2,4-DCF.

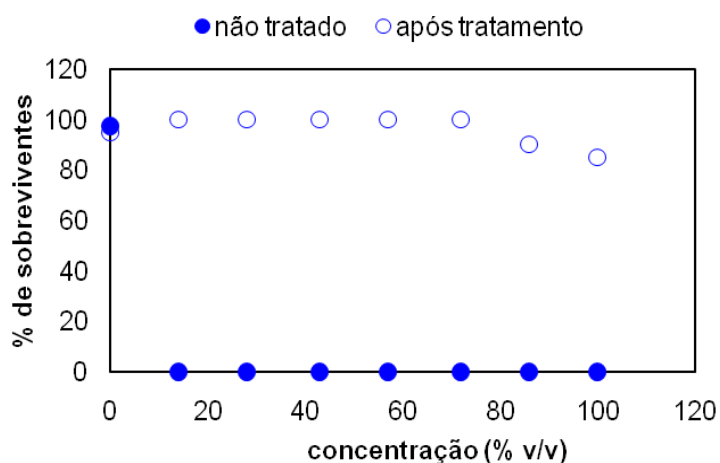


Figura 5.7 - Resultado do bioensaio de toxicidade com *Artemia* sp. (24 h) para o experimento E7, $\text{TOC}_0=398,9 \text{ mgC L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=90,4 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{Fe(II)}]=1,8 \text{ mmol L}^{-1}$; potência da lâmpada 125 W.

5.2.5 Análise estatística dos resultados

Os resultados dos experimentos foram analisados estatisticamente pelo método de superfície de resposta, com o propósito de avaliar o efeito das variáveis envolvidas na degradação do 2,4-DCF. Os coeficientes dos modelos quadráticos para cada resposta estudada (Equações 24, 25 e 26) foram calculados mediante a análise de regressão, sendo os valores em parênteses, os limites de 95% de confiança associados a cada coeficiente.

Para a resposta Y_1 (remoção porcentual de TOC), o coeficiente de determinação $R^2=0,7977$ indica que o modelo ajustado explica razoavelmente a variabilidade dos resultados experimentais em termos dessa resposta, considerados o domínio e o erro experimental associados.

$$\begin{aligned}
 Y_1 = & 100,201(\pm 43,539) - 13,997(\pm 32,261)X_1 + 47,522 (\pm 32,682)X_2 - 7,853(\pm 36,506)X_3 + \\
 & 3,434(\pm 23,632)X_4 - 37,568(\pm 45,009)X_1^2 + 7,641(\pm 60,049)X_1X_2 + 13,397(\pm 61,808)X_1X_3 + \\
 & 26,113(\pm 61,532)X_1X_4 - 38,277(\pm 46,925)X_2^2 - 8,787(\pm 90,742)X_2X_3 + 18,202(\pm 63,272)X_2X_4 \\
 & - 26,452(\pm 48,808)X_3^2 - 16,158(\pm 62,357)X_3X_4 - 7,306(\pm 71,147)X_4^2
 \end{aligned} \quad (24)$$

A Figura 5.8a compara valores experimentais e calculados (Equação 24) da remoção porcentual de TOC em 70 minutos. O valor médio dos resíduos absolutos é igual a 10,1%, com desvio-padrão de 8,7%. O gráfico dos resíduos (Figura 5.8b) mostra a diferença entre os valores experimentais e os calculados da variável dependente, em função dos valores experimentais. Os resíduos estão aleatoriamente distribuídos em torno da linha de erro zero com média zero.

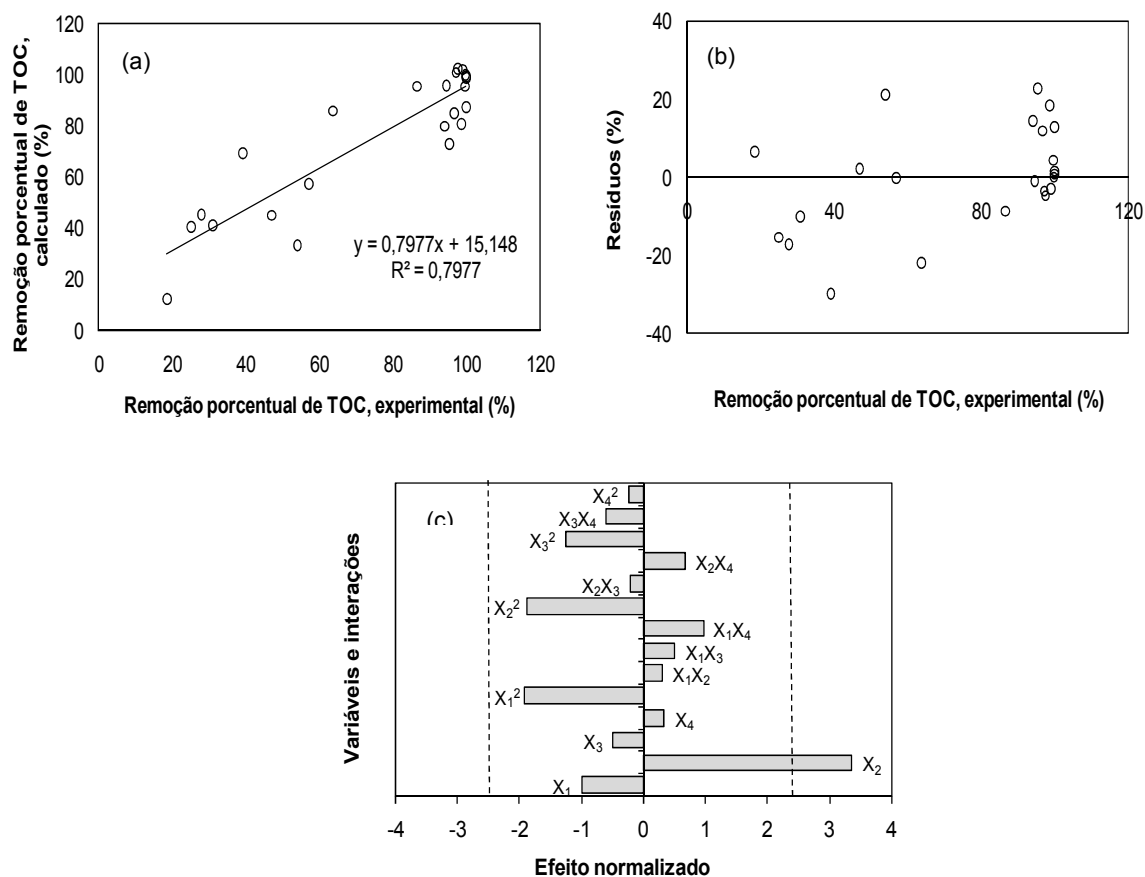


Figura 5.8 – (a) Comparação entre valores experimentais e calculados da resposta Y_1 (remoção percentual de TOC em 70 minutos). (b) Resíduos em função dos valores experimentais. (c) Diagrama de Pareto. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo ($t_{v=8, \alpha=0,025}=2,306$). X_1 : TOC₀; X_2 : [H₂O₂]; X_3 : [Fe(II)]; X_4 : Potência.

A análise de variância apresentada na Tabela 5.5 separa a variabilidade da resposta, conforme as contribuições de cada efeito, e a significância estatística é avaliada comparando-se o quadrado médio com a estimativa do erro experimental.

Tabela 5.5 – Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de TOC em 70 minutos (Y_1), considerando os experimentos e resultados da Tabela 5.1.

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	$^a p$
X_1 (TOC ₀)	498,85	1	498,84	1,00	0,3464
X_2 ([H ₂ O ₂])	5603,20	1	5603,20	11,24	0,0100
X_3 ([Fe(II)])	122,61	1	122,61	0,25	0,6332
X_4 (Potência)	55,95	1	55,95	0,11	0,7462
X_1^2	1846,23	1	1846,23	3,70	0,0904
X_1X_2	42,91	1	42,91	0,09	0,7767
X_1X_3	124,49	1	124,49	0,25	0,6307
X_1X_4	477,27	1	477,27	0,96	0,3564
X_2^2	1763,30	1	1763,30	3,54	0,0968
X_2X_3	24,85	1	24,85	0,05	0,8289
X_2X_4	219,30	1	219,30	0,44	0,5257
X_3^2	778,38	1	778,38	1,56	0,2467
X_3X_4	177,94	1	177,94	0,36	0,5667
X_4^2	27,94	1	27,94	0,06	0,8188
Erro total	3986,78	8	498,35		
Total corrigido	19707,3	22			
R^2	79,77%				

^a valores de p menores que 0,05 indicam que o fator correspondente é significativo para o intervalo de confiança de 95%.

Neste caso, o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio (X_2) apresenta $p < 0,05$ e $F = 11,24$, sendo estatisticamente diferente de zero com 95% de confiança. Isso significa que o conjunto de experimentos realizados permite confirmar somente o efeito significativo positivo de [H₂O₂] quanto à remoção porcentual de TOC, como indicado pelo diagrama de Pareto (Figura 5.8c). De fato, a remoção porcentual de TOC quase total foi atingida para a maior concentração de peróxido de hidrogênio (Tabela 5.1). Isto é claramente observado nos experimentos E3, E6 E10 e E13, nos quais a quantidade de radicais hidroxila gerada levou à completa mineralização do contaminante por volta de 60 minutos (apenas 30 minutos no experimento E6).

No caso da resposta Y_2 (TOC removido em 70 minutos), o valor de $R^2 = 0,8770$ indica que o modelo dado pela Equação 25 explica razoavelmente a variabilidade dos resultados experimentais em termos dessa resposta, considerados o domínio e o erro experimental associados. O valor médio dos resíduos absolutos é igual 26,4 mgC L⁻¹, com um desvio-padrão de 22,9 mgC L⁻¹.

$$\begin{aligned}
 Y_2 = & 270,149(\pm 114,486) + 139,815(\pm 84,829)X_1 + 141,958(\pm 85,934)X_2 \\
 & 21,872(\pm 95,989)X_3 + 13,440(\pm 62,139)X_4 - 111,481(\pm 118,350)X_1^2 + \\
 & 131,182(\pm 157,896)X_1X_2 + 7,865(\pm 162,522)X_1X_3 + 123,698 (\pm 161,795)X_1X_4 - \\
 & 105,064(\pm 123,386)X_2^2 - 96,624(\pm 238,600)X_2X_3 + 61,249(\pm 166,369)X_2X_4 - \\
 & 98,193(\pm 128,337)X_3^2 - 72,301(\pm 163,964)X_3X_4 - 13,058(\pm 187,078)X_4^2 \quad (25)
 \end{aligned}$$

A Figura 5.9a mostra que o ajuste foi particularmente bom para a resposta Y_2 , comparados à Y_1 . Os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em relação aos valores experimentais dessa resposta (Figura 5.9b).

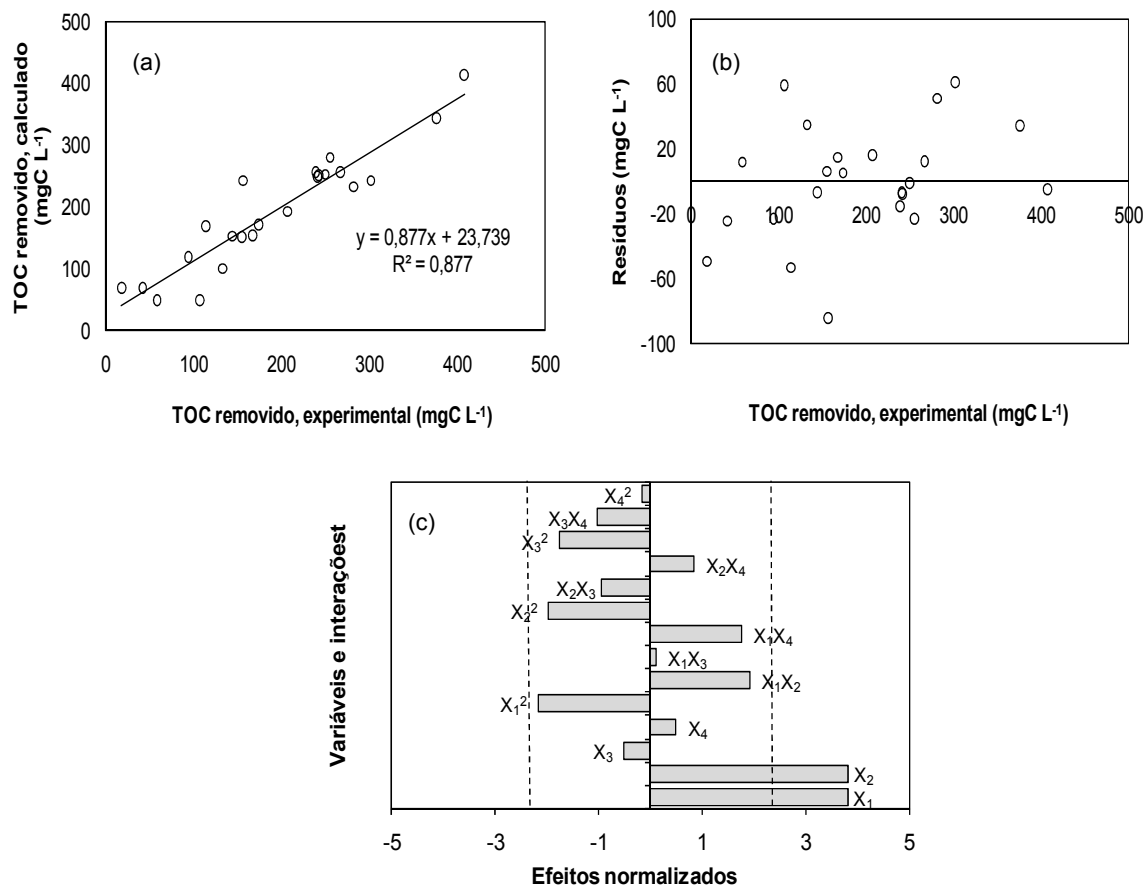


Figura 5.9 - (a) Comparação entre valores experimentais e calculados da resposta Y_2 (TOC removido em 70 minutos). (b) Resíduos em função dos valores experimentais. (c) Diagrama de Pareto. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo ($t_{v=8, \alpha=0,025}=2,306$). X_1 : TOC₀; X_2 : [H₂O₂]; X_3 : [Fe(II)]; X_4 : Potência.

A ANOVA (Tabela 5.6) permite identificar os efeitos significativos positivos da $[H_2O_2]$ ($p < 0,05$ e $F = 14,51$) e do TOC_0 ($p < 0,05$ e $F = 14,45$), como mostrado também no diagrama de Pareto (Figura 5.9c). Além disso, os coeficientes de X_1^2 e X_2^2 mostram importante efeito negativo, muito próximos da significância estatística, o que sugere efeito adverso sobre a resposta Y_2 para valores mais altos de TOC_0 ; porém, no caso de baixo TOC_0 , o excesso de H_2O_2 deve apresentar efeito seqüestrador de radicais hidroxila, limitando a remoção de TOC. O experimento E2, no qual o TOC permaneceu constante (correspondente ao 60% de remoção) após 15 minutos, exemplifica esta situação.

Tabela 5.6 – Análise de variância (ANOVA) para o TOC removido em 70 minutos (Y_2), considerando os experimentos e resultados da Tabela 5.1.

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	^a p
X_1 (TOC_0)	49772,8	1	49772,8	14,45	0,0052
X_2 ($[H_2O_2]$)	49999,1	1	49999,1	14,51	0,0052
X_3 ($[Fe(II)]$)	951,3	1	951,3	0,28	0,6135
X_4 (Potência)	857,1	1	857,1	0,25	0,6314
X_1^2	16257,2	1	16257,2	4,72	0,0316
X_1X_2	12646,8	1	12646,8	3,67	0,0917
X_1X_3	42,9	1	42,9	0,01	0,9139
X_1X_4	10709,7	1	10709,7	3,11	0,1159
X_2^2	13284,6	1	13284,6	3,86	0,0852
X_2X_3	3004,7	1	3004,7	0,87	0,3777
X_2X_4	2483,3	1	2483,3	0,72	0,4206
X_3^2	10725,8	1	10725,8	3,11	0,1157
X_3X_4	3562,7	1	3562,7	1,03	0,3390
X_4^2	89,3	1	89,3	0,03	0,8761
Erro total	27564,4	8	27564,4		
Total corrigido	224054,0	22			
R^2	87,70%				

^a valores de p menores que 0,05 indicam que o fator correspondente é significativo para o intervalo de confiança de 95%.

Para a última resposta, taxa máxima de remoção de TOC (Y_3), o valor de $R^2 = 0,8493$ indica que o modelo dado pela Equação 26 explica satisfatoriamente a variabilidade em Y_3 . A comparação entre os valores experimentais e calculados de Y_3 , assim como o gráfico dos resíduos, são mostrados na Figura 5.10a e 5.10b,

respectivamente, sendo os resíduos distribuídos aleatoriamente em relação aos valores experimentais da resposta. O valor médio dos resíduos absolutos é igual $0,997 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, com desvio-padrão de $0,951 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

$$Y_3 = 12,589(\pm 4,508) + 0,266(\pm 3,340)X_1 + 5,763(\pm 3,384)X_2 - 1,013(\pm 3,779)X_3 + 2,581(\pm 2,447)X_4 - 5,774(\pm 4,660)X_1^2 - 1,534(\pm 6,217)X_1X_2 - 1,547(\pm 6,399)X_1X_3 + 2,060(\pm 6,371)X_1X_4 - 4,791(\pm 4,858)X_2^2 + 5,370(\pm 9,395)X_2X_3 + 3,069(\pm 6,551)X_2X_4 - 6,551(\pm 5,053)X_3^2 - 3,917(\pm 6,456)X_3X_4 - 6,615(\pm 7,366)X_4^2 \quad (26)$$

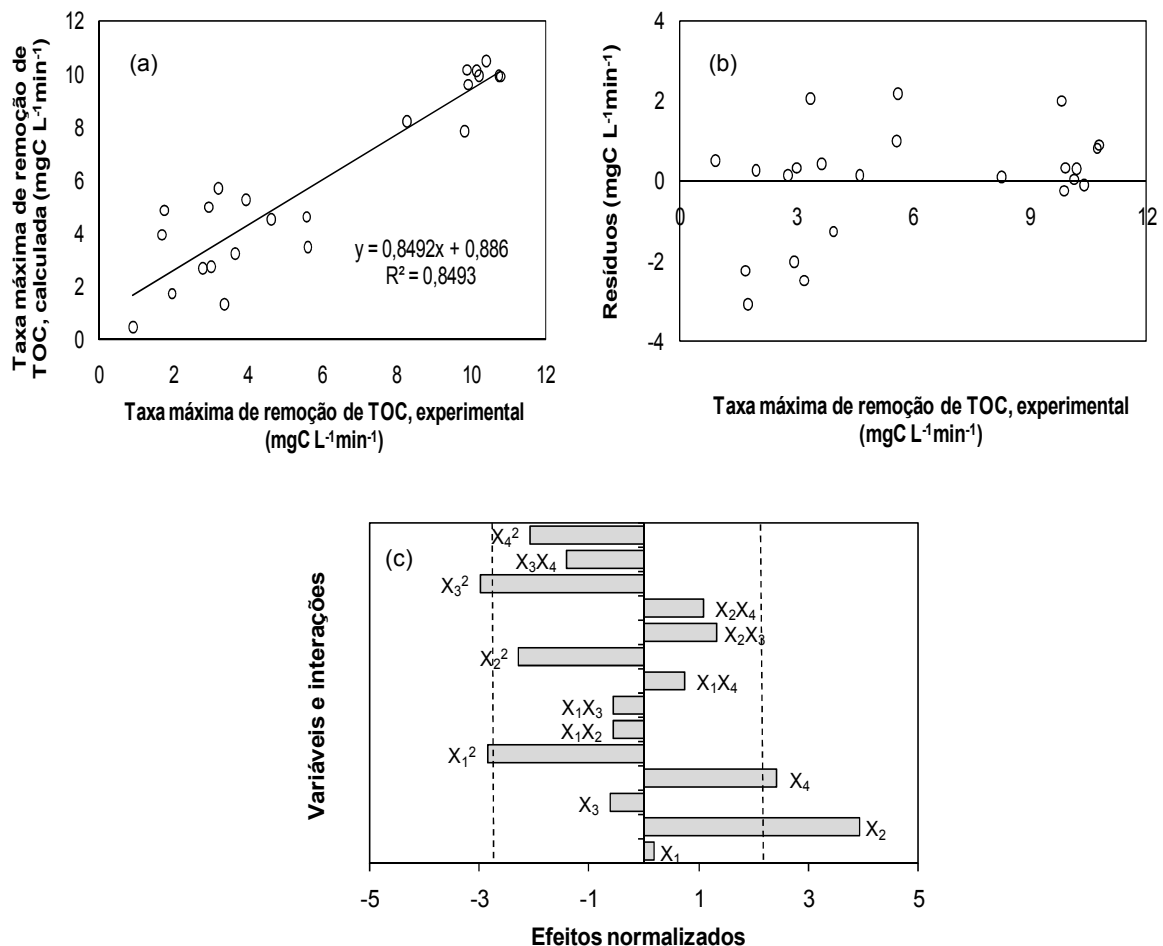


Figura 5.10 - (a) Comparação entre valores experimentais e calculados da resposta Y_3 (taxa máxima de remoção de TOC). (b) Resíduos em função dos valores experimentais. (c) Diagrama de Pareto. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo ($t_{v=8, \alpha=0,025}=2,306$). X_1 : TOC₀; X_2 : [H₂O₂]; X_3 : [Fe(II)]; X_4 : Potência.

Os resultados da ANOVA (Tabela 5.7), o diagrama de Pareto (Figura 5.10c) indicam efeitos positivos das variáveis X_2 ($p < 0,05$, $F = 15,4$) e X_4 ($p < 0,05$, $F = 5,9$) sobre a resposta Y_3 . Adicionalmente, cabe mencionar que o termo quadrático X_2^2 está próximo da significância estatística (Figura 5.10c), para o qual o comentário anterior sobre o efeito da concentração de peróxido é pertinente.

A vantagem de incrementar o valor da potência da lâmpada (X_4) sobre a taxa máxima de remoção de TOC é notório no experimento E13. Adicionalmente, os coeficientes dos termos X_1^2 e X_3^2 têm valores significativos negativos ($F = 8,7$ e $8,9$, respectivamente), sugerindo que a taxa máxima de remoção de TOC diminui para valores altos de TOC_0 e $[Fe(II)]$. Nos experimentos E5 e E7, realizados com altos valores de TOC_0 e $[Fe(II)]$, é observada pequena redução do TOC, com um patamar de TOC relativamente constante até aproximadamente os 30 minutos (Figura 5.3a). O efeito negativo do ferro pode ser devido ao rápido desenvolvimento de cor na solução, limitando a profundidade de penetração da luz, como observado nos experimentos realizados com altas $[Fe(II)]$.

Tabela 5.7 – Análise de variância (ANOVA) para a taxa máxima de remoção de TOC (Y_3), considerando os experimentos e resultados da Tabela 5.1.

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	^a p
X_1 (TOC_0)	0,18	1	0,18	0,03	0,8585
X_2 ($[H_2O_2]$)	82,40	1	82,40	15,43	0,0044
X_3 ($[Fe(II)]$)	2,04	1	2,04	0,38	0,5536
X_4 (Potência)	31,61	1	31,61	5,92	0,0410
X_1^2	43,61	1	43,61	8,16	0,0212
X_1X_2	1,73	1	1,73	0,32	0,5849
X_1X_3	1,66	1	1,66	0,31	0,5924
X_1X_4	2,97	1	2,97	0,56	0,4771
X_2^2	27,63	1	27,63	5,17	0,0526
X_2X_3	9,28	1	9,28	1,74	0,2240
X_2X_4	6,23	1	6,23	1,17	0,3114
X_3^2	47,74	1	47,74	8,94	0,0174
X_3X_4	10,46	1	10,46	1,96	0,1993
X_4^2	22,91	1	22,91	4,29	0,0721
Erro total	42,74	8			
Total corrigido	283,59	22			
R^2	84,93%				

^a valores de p menores que 0,05 indicam que o fator correspondente é significativo para o intervalo de confiança de 95%.

5.2.6 Experimentos adicionais

Com o objetivo de estudar mais detalhadamente os efeitos das variáveis na degradação do 2,4-DCF, foram realizados 12 experimentos complementares, explorando o domínio experimental além dos níveis estabelecidos pelo planejamento Doehlert e mantendo a variável X_4 (potência da lâmpada) em seu valor codificado central. Os resultados deste grupo de experimentos são apresentados na Tabela 5.8. As condições desses experimentos foram escolhidas a partir da análise preliminar das superfícies de resposta dadas pelas Equações 24 a 26.

Tabela 5.8 – Conjunto de experimentos em termos das variáveis independentes codificadas, variáveis independentes reais e respostas obtidas.

Número de Exp.	X_1^a	X_2^b	X_3^c	TOC ₀ (mgC L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	[Fe(II)] (mmol L ⁻¹)	Y ₁ ^d (%)	Y ₂ ^e (mgC L ⁻¹)	Y ₃ ^f (mgC L ⁻¹ min ⁻¹)
E24	1,2	1,1	0,0	397,6	148,8	1,0	97,2	386,4	7,53
E25	2,0	1,7	0,0	569,4	191,1	1,0	80,5	458,5	7,90
E26	0,4	0,0	0,1	238,0	70,3	1,1	95,7	227,7	9,87
E27	0,8	0,0	0,6	335,9	70,3	1,6	96,1	322,9	7,33
E28	0,0	0,6	-0,2	243,9	112,6	0,8	94,7	230,8	9,22
E29	0,0	1,3	0,0	265,7	160,9	1,0	96,1	255,2	10,54
E30	-0,2	0,5	0,0	134,7	106,5	1,0	90,6	121,9	9,15
E31	-1,0	0,0	0,5	30,0	70,3	1,5	51,4	15,4	1,90
E32	-1,0	0,0	-0,7	31,5	70,3	0,3	59,3	19,0	1,96
E33	0,0	1,1	-0,6	236,3	148,8	0,4	90,1	214,6	4,48
E34	-0,6	1,7	0,0	92,9	191,1	1,0	87,2	81,0	11,21
E35	-0,2	0,0	0,2	160,6	70,3	1,2	96,3	154,6	12,83

a: Concentração inicial de TOC. b: Concentração inicial de peróxido. c: Concentração inicial de Fe(II). d: Remoção percentual de TOC. e: TOC removido. f: Taxa máxima de remoção de TOC.

*A codificação da presente tabela refere-se ao domínio experimental dos 23 experimentos originais.

As variações de TOC e OD com o tempo, correspondentes aos experimentos E26, E28, E30, E34 e E35 (Figura 5.11), apresentaram comportamentos similares ao do experimento E18 (Figura 5.4), enquanto que os demais experimentos deste segundo grupo, exceto o E25, apresentam comportamento parecido com o do experimento E3. Estes experimentos apresentaram comportamentos similares (Figura 5.11) aos discutidos para o grupo anterior de 23 experimentos.

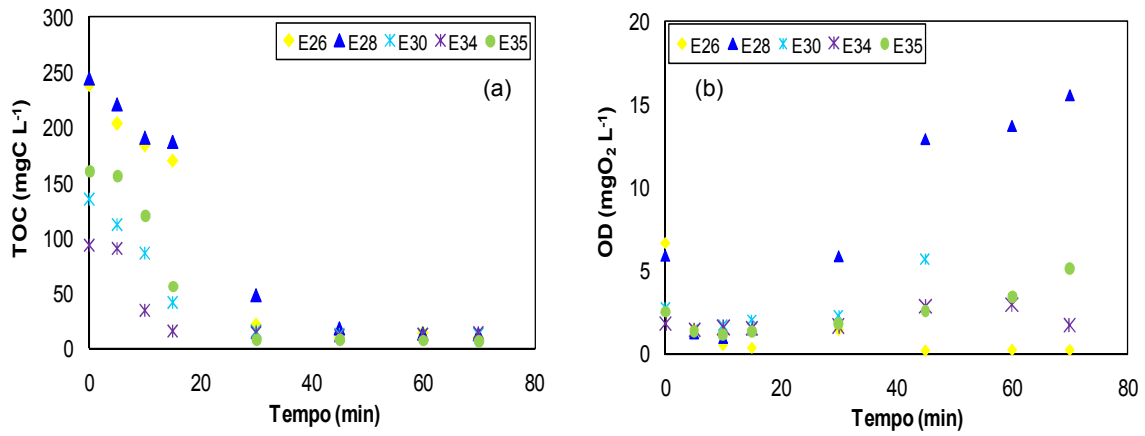


Figura 5.11 – (a) Variação de TOC em função do tempo de reação para alguns experimentos adicionais. (b) Variação da concentração de oxigênio dissolvido correspondente.

A análise de superfície de resposta foi repetida para o grupo completo de 35 experimentos. Cabe mencionar que os valores codificados (X_i) foram redefinidos, mantendo-os no intervalo -1 a 1, usando as Equações 19 a 21, junto com os valores mínimos e máximos de cada variável, considerando todo o conjunto de 35 experimentos. Os novos modelos ajustados estão dados pelas Equações 27 a 29.

$$\begin{aligned}
 Y_1 = & 105,452(\pm 19,472) - 13,280(\pm 21,465)X_1 + 43,793(\pm 24,904)X_2 + 5,004(\pm 29,931)X_3 + \\
 & 11,963(\pm 24,406)X_4 - 42,865(\pm 26,407)X_1^2 + 28,078(\pm 25,184)X_1X_2 + \\
 & 10,426(\pm 28,786)X_1X_3 + 15,394(\pm 38,789)X_1X_4 - 29,009(\pm 23,486)X_2^2 + \\
 & 5,843(\pm 46,120)X_2X_3 + 20,328(\pm 47,267)X_2X_4 - 12,498(\pm 18,774)X_3^2 - \\
 & 2,925(\pm 49,044)X_3X_4 + 2,728(\pm 24,433)X_4^2 \quad (27)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Y_2 = & 303,006(\pm 54,867) + 171,110(\pm 60,482)X_1 + 135,566(\pm 70,174)X_2 + \\
 & 0,226(\pm 84,337)X_3 + 45,959(\pm 68,771)X_4 - 119,618(\pm 74,409)X_1^2 + 142,275(\pm 70,961)X_1X_2 \\
 & + 32,962(\pm 81,112)X_1X_3 + 98,106(\pm 109,296)X_1X_4 - 80,984(\pm 66,175)X_2^2 - \\
 & 40,785(\pm 129,953)X_2X_3 + 71,215(\pm 133,184)X_2X_4 - 45,315(\pm 52,899)X_3^2 - \\
 & 25,364(\pm 138,194)X_3X_4 + 15,086(\pm 68,844)X_4^2 \quad (28)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Y_3 = & 12,096(\pm 2,668) - 1,185(\pm 2,942)X_1 + 5,853(\pm 3,412)X_2 + 3,251(\pm 4,101)X_3 + \\
& 2,921(\pm 3,344)X_4 - 5,038(\pm 3,619)X_1^2 + 0,228(\pm 3,453)X_1X_2 - 0,196(\pm 3,946)X_1X_3 + \\
& 0,603(\pm 5,317)X_1X_4 - 2,531(\pm 3,219)X_2^2 + 5,752(\pm 6,322)X_2X_3 + 3,575(\pm 6,477)X_2X_4 - \\
& 3,602(\pm 2,574)X_3^2 + 0,801(\pm 6,720)X_3X_4 - 2,626(\pm 3,348)X_4^2
\end{aligned} \tag{29}$$

Comparado à análise realizada para o grupo de 23 experimentos, o novo valor de R^2 foi bastante similar ao anterior para a resposta Y_2 ($R^2=0,8837$), enquanto que os valores de $R^2=0,7310$ e $R^2=0,7311$ revelam ajustes menos satisfatórios para as respostas Y_1 e Y_3 , respectivamente. Isto se deve à dispersão dos resultados dos experimentos adicionais, em particular ao grande número de resultados próximos aos maiores valores destas duas últimas respostas. Os gráficos dos valores calculados versus valores experimentais, assim como o dos resíduos, são apresentados na Figura 5.12.

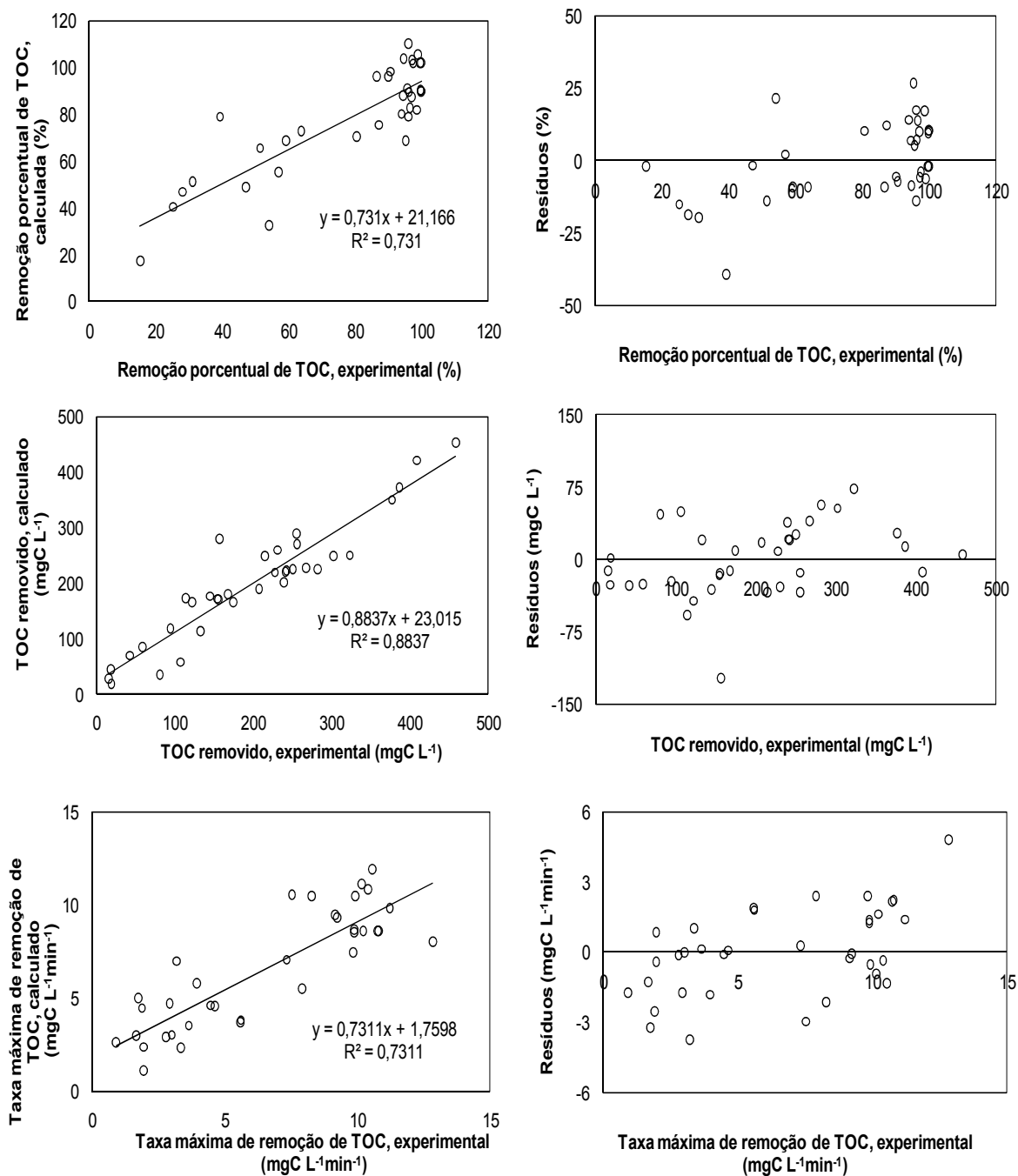


Figura 5.12 - Comparação entre valores experimentais vs. calculados e resíduos em função dos valores experimentais, para as três variáveis de resposta.

Para a resposta Y_1 , a Figura 5.13a confirma o efeito predominante positivo da concentração de H_2O_2 . Os efeitos positivos da interação X_1X_2 e negativo de X_1^2 e X_2^2 também são evidentes agora, o que mostra que os experimentos adicionais permitiram resolver estes efeitos. Os valores de p e F para cada parâmetro são apresentados na análise de variância da Tabela 5.9. Estes resultados confirmam os efeitos opostos de $[H_2O_2]$ e TOC_0 sobre a remoção porcentual de TOC, como discutido previamente.

Tabela 5.9 – Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de TOC em 70 minutos (Y_1), considerando os 35 experimentos.

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	$^a p$
X_1 (TOC_0)	531,71	1	531,71	1,67	0,2115
X_2 ($[H_2O_2]$)	4294,61	1	4294,61	13,45	0,0015
X_3 ($[Fe(II)]$)	38,81	1	38,81	0,12	0,7309
X_4 (Potência)	333,71	1	333,71	1,05	0,3188
X_1^2	3659,52	1	3659,52	11,46	0,0029
X_1X_2	1726,46	1	1726,46	5,41	0,0307
X_1X_3	182,20	1	182,20	0,57	0,4587
X_1X_4	218,74	1	218,74	0,69	0,4175
X_2^2	2119,18	1	2119,18	6,64	0,0180
X_2X_3	22,29	1	22,29	0,07	0,7943
X_2X_4	256,88	1	256,88	0,80	0,3803
X_3^2	615,53	1	615,53	1,93	0,1802
X_3X_4	4,93	1	4,93	0,02	0,9022
X_4^2	17,31	1	17,31	0,05	0,8182
Erro total	6383,83	20			
Total corrigido	23729,9	34			
R^2	73,10%				

^a valores de p menores que 0,05 indicam que o fator correspondente é significativo para o intervalo de confiança de 95%.

A Figura 5.13b mostra que a remoção porcentual de TOC aumenta ligeiramente e depois decresce com o aumento de TOC_0 (X_1) para o nível menor de $[H_2O_2]$ (X_2) e, conforme $[H_2O_2]$ aumenta, a resposta analisada apresenta um máximo em $X_1=0,101$ ($TOC_0=326,3 \text{ mgC L}^{-1}$) e $X_2=0,785$ ($[H_2O_2]=101,1 \text{ mmol L}^{-1}$). Esses valores foram obtidos fixando-se os valores das variáveis $X_3=0$ e $X_4=0$ e calculando-se as derivadas parciais do modelo (Equação 27) para as variáveis X_1 e X_2 , resolvendo-se, em seguida, o sistema de equações obtido em termos dessas variáveis; procedimento análogo foi

empregado na análise das superfícies correspondentes às demais respostas discutidas adiante.

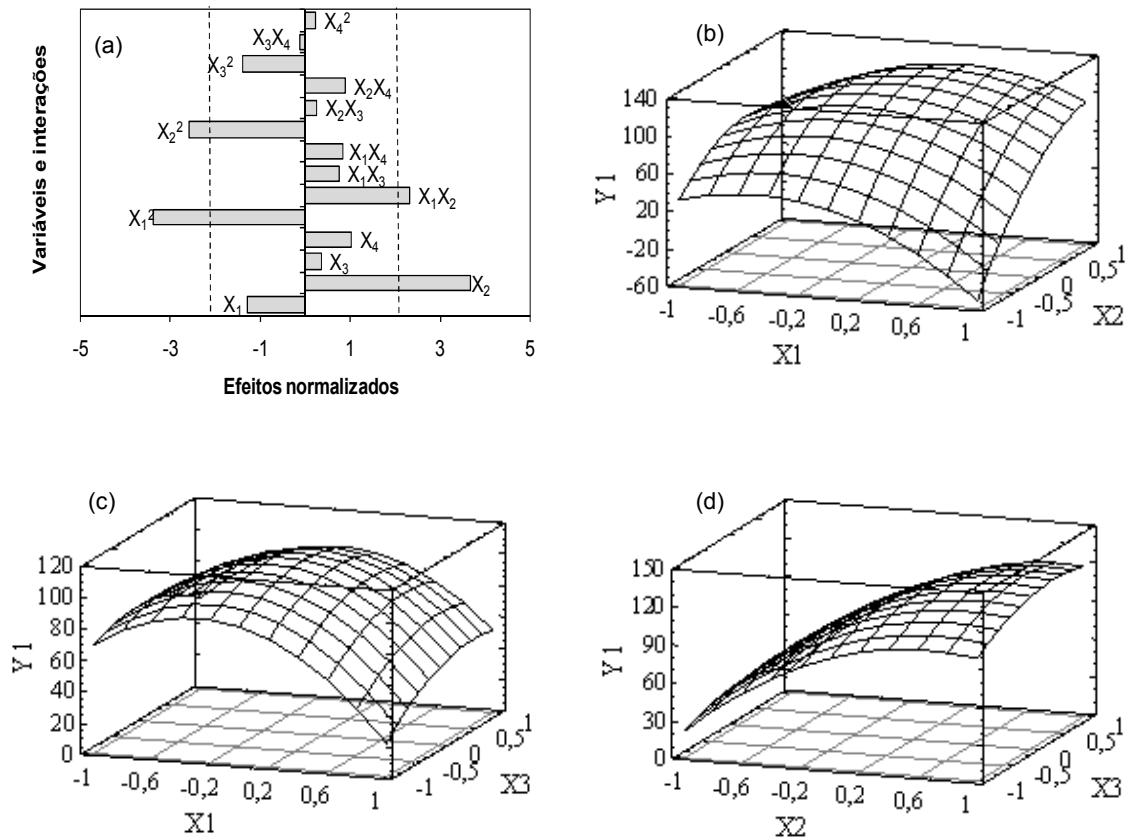


Figura 5.13 – Remoção porcentual de TOC para os experimentos com 2,4-diclorofenol. (a) Diagrama de Pareto ($t_{v=20, \alpha=0,025}=2,086$). (b) Superfícies de resposta das variáveis X_1 e X_2 com as variáveis $X_3=0$ e $X_4=0$. (c) X_1 e X_3 com as variáveis $X_2=0$ e $X_4=0$. (d) X_2 e X_3 , com as variáveis $X_1=0$ e $X_4=0$. X_1 : TOC_0 ; X_2 : $[\text{H}_2\text{O}_2]$; X_3 : $[\text{Fe}(\text{II})]$; X_4 : Potência. As curvas de nível correspondentes estão no anexo 4.

Na média, Y_1 aumenta de 74% até o máximo, decrescendo depois até 49% quando o TOC_0 varia do seu mínimo a seu máximo valor. A variação em Y_1 é mais pronunciada para a menor concentração de H_2O_2 . Isto concorda com o efeito negativo de X_1^2 e o efeito positivo da interação X_1X_2 , os quais apresentaram significância estatística. De acordo com o efeito positivo mostrado pela concentração de peróxido de hidrogênio, a remoção porcentual de TOC aumenta em média de 34% até o máximo conforme X_2 varia no intervalo de -1 a 1, especialmente para o valor mais alto de TOC_0 . Como

esperado, a remoção porcentual de TOC é favorecida com o incremento de $[H_2O_2]$, especialmente para altos valores de TOC_0 . Altas quantidades de peróxido em solução, porém, podem resultar em efeito sequestrador de radicais hidroxila adverso.

A Figura 5.13c revela uma região de máximo bem definida em $X_1=-0,134$ ($TOC_0=262,7 \text{ mgC L}^{-1}$) e $X_3=0,218$ ($[Fe(II)]=1,17 \text{ mmol L}^{-1}$). A influência da concentração de Fe(II) parece ser menos pronunciada que o da concentração de H_2O_2 , como observado comparando as Figuras 5.13c e 5.13d. Adicionalmente, em concordância com a Figura 5.13d, a resposta Y_1 aumenta com $[H_2O_2]$ para todas as concentrações de Fe(II), como esperado para o sistema Fenton. Esta última superfície tende a um máximo em $X_2=0,778$ ($[H_2O_2]=101,1 \text{ mmol L}^{-1}$) e $X_3=0,455$ ($[Fe(II)]=1,36 \text{ mmol L}^{-1}$).

Para a resposta Y_2 (TOC removido em 70 minutos) a ANOVA é apresentada na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Análise de variância (ANOVA) para o TOC removido em 70 minutos (Y_2), considerando os 35 experimentos.

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	^a p
X_1 (TOC_0)	88261,1	1	88261,1	34,83	0,0000
X_2 ($[H_2O_2]$)	41154,8	1	41154,8	16,24	0,0007
X_3 ($[Fe(II)]$)	0,07959	1	0,07959	0,00	0,9956
X_4 (Potência)	4925,0	1	4925,0	1,94	0,1786
X_1^2	28497,9	1	28497,9	11,25	0,0032
X_1X_2	44329,0	1	44329,0	17,49	0,0005
X_1X_3	1821,1	1	1821,1	0,72	0,4066
X_1X_4	8884,9	1	8884,9	3,51	0,0758
X_2^2	16515,2	1	16515,2	6,52	0,0190
X_2X_3	1086,1	1	1086,1	0,43	0,5201
X_2X_4	3152,8	1	3152,8	1,24	0,2779
X_3^2	8091,9	1	8091,9	3,19	0,0891
X_3X_4	371,5	1	371,5	0,15	0,7059
X_4^2	529,5	1	529,5	0,21	0,6525
Erro total	50684,1	20			
Total corrigido	435845,0	34			
R^2	88,37%				

^a valores de p menores que 0,05 indicam que o fator correspondente é significativo para o intervalo de confiança de 95%.

As diferenças mais importantes em comparação com a Figura 5.9c são os efeitos significativos da interação X_1X_2 (positivo) e de X_1^2 e X_2^2 (negativos) (Figura 5.14a). Como esperado, para o maior valor de TOC_0 , a superfície de resposta (Figura 5.14b) mostra que a quantidade de TOC removido aumenta de 82 a 360 $mgC L^{-1}$ conforme X_2 ($[H_2O_2]$) varia no intervalo de -1 a 1. O mesmo é verificado na Figura 5.14c para todas as concentrações de Fe(II) no intervalo $-1 < X_3 < 1$. Finalmente, como discutido anteriormente, a Figura 5.14d mostra que Y_2 aumenta conforme $[H_2O_2]$ aumenta para todas as concentrações de Fe(II).

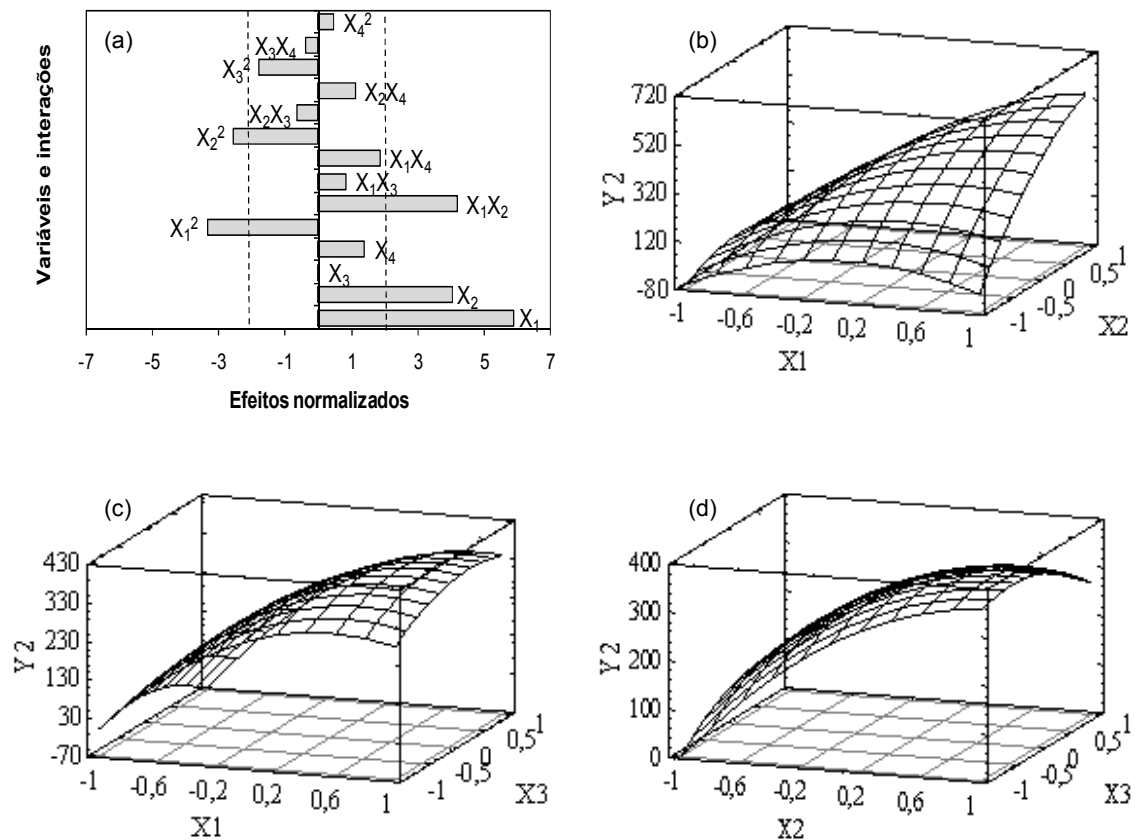


Figura 5.14 – TOC removido para os experimentos com 2,4-diclorofenol. (a) Diagrama de Pareto ($t_{v=20, \alpha=0,025}=2,086$). (b) Superfícies de resposta das variáveis X_1 e X_2 com as variáveis $X_3=0$ e $X_4=0$. (c) X_1 e X_3 com as variáveis $X_2=0$ e $X_4=0$. (d) X_2 e X_3 , com as variáveis $X_1=0$ e $X_4=0$. X_1 : TOC_0 ; X_2 : $[H_2O_2]$; X_3 : $[Fe(II)]$; X_4 : Potência. As curvas de nível correspondentes estão no anexo 4.

A análise de variância realizada para a taxa máxima de remoção de TOC (Y_3) é apresentada na Tabela 5.11. O diagrama de Pareto para esta última resposta (Figura 5.15a) confirma o efeito significativo positivo predominante de $[H_2O_2]$; também o $[Fe(II)]$ e a potência da lâmpada mostraram efeitos positivos sobre esta resposta, muito próximos da significância estatística. A superfície de resposta da Figura 5.15b indica que a taxa máxima de remoção de TOC aumenta levemente e depois decresce, quando o TOC_0 varia do seu mínimo até o seu máximo para a menor concentração de H_2O_2 ; esta resposta é claramente maior quando se incrementa $[H_2O_2]$ (X_2).

Tabela 5.11 – Análise de variância (ANOVA) para a taxa máxima de remoção de TOC (Y_3), considerando os 35 experimentos.

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	^a p
X_1 (TOC_0)	4,24	1	4,24	0,71	0,4106
X_2 ($[H_2O_2]$)	76,70	1	76,70	12,78	0,0019
X_3 ($[Fe(II)]$)	16,38	1	16,38	2,73	0,1141
X_4 (Potência)	19,89	1	19,89	3,31	0,0837
X_1^2	50,55	1	50,55	8,42	0,0088
X_1X_2	0,11	1	0,11	0,02	0,8917
X_1X_3	0,06	1	0,06	0,01	0,9187
X_1X_4	0,34	1	0,34	0,06	0,8154
X_2^2	16,13	1	16,13	2,69	0,1167
X_2X_3	21,61	1	21,61	3,60	0,0723
X_2X_4	7,95	1	7,95	1,32	0,2634
X_3^2	51,12	1	51,12	8,52	0,0085
X_3X_4	0,37	1	0,37	0,06	0,8062
X_4^2	16,04	1	16,04	2,67	0,1177
Erro total	120,01	20			
Total corrigido	446,352	34			
R^2	73,11%				

^a valores de p menores que 0,05 indicam que o fator correspondente é significativo para o intervalo de confiança de 95%.

Em média, Y_3 aumento de 8 a 12 $mgC L^{-1} min^{-1}$ e depois decresce a 5,8 $mgC L^{-1} min^{-1}$ quando o TOC_0 aumenta. Adicionalmente, devido ao efeito positivo da concentração de peróxido, Y_3 aumenta em média de 4 a 15,5 $mgC L^{-1} min^{-1}$ conforme X_2 varia de -1 a 1. A Figura 5.15c permite definir uma região de máximo em $X_1=-0,128$

($\text{TOC}_0=264,3 \text{ mgC L}^{-1}$) e $X_3=0,535$ ($[\text{Fe(II)}]=1,43 \text{ mmol L}^{-1}$). Como antes, Y_3 aumenta com o aumento de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe(II)}]$ (Figura 5.15d).

Como comentário final, os experimentos adicionais ajudaram a definir melhor as superfícies de resposta ao redor das suas regiões de máximo. Adicionalmente, importantes efeitos quadráticos e de interações das variáveis puderam ser resolvidos para as três variáveis de resposta estudadas, os quais são explicados com base no comportamento do sistema foto-Fenton.

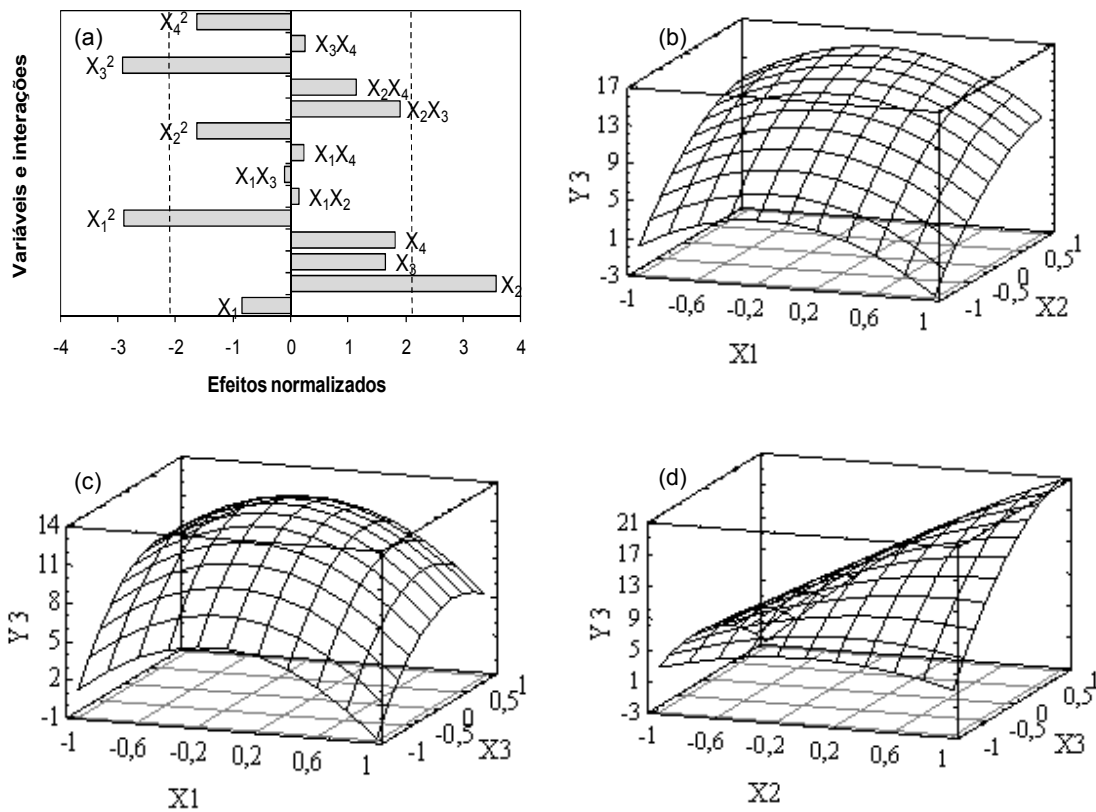


Figura 5.15 – Taxa máxima de remoção de TOC para os experimentos com 2,4-diclorofenol. (a) Diagrama de Pareto ($t_{v=20, \alpha=0,025}=2,086$). (b) Superfícies de resposta das variáveis X_1 e X_2 com as variáveis $X_3=0$ e $X_4=0$. (c) X_1 e X_3 com as variáveis $X_2=0$ e $X_4=0$. (d) X_2 e X_3 , com as variáveis $X_1=0$ e $X_4=0$. X_1 : TOC_0 ; X_2 : $[\text{H}_2\text{O}_2]$; X_3 : $[\text{Fe(II)}]$; X_4 : Potência. As curvas de nível correspondentes estão no anexo 4.

Na discussão precedente, as superfícies de resposta foram analisadas para duas variáveis independentes, fixando-se as demais em seus valores codificados centrais ($X_i=0$), tendo sido possível definir as regiões de máximo para as variáveis dependentes analisadas. A fim de caracterizar melhor essas regiões, utilizou-se a rotina FMINCOM do *software* Matlab versão 2006A para determinação dos valores das variáveis X_i , que maximizam as respostas Y_j nos domínios experimentais estudados; tais valores de X_i permitiram definir condições para realização de três experimentos adicionais no ponto ótimo de cada resposta.

A Tabela 5.12 apresenta os valores codificados calculados a partir do Matlab para cada variável X_i , sendo as quantidades entre parênteses, o valor real destas variáveis.

Tabela 5.12 - Condições ótimas de cada variável, para as três respostas analisadas.

Exp.	X_1	X_2	X_3	X_4	Y_1 (%)	Y_2 (mgC L ⁻¹)	Y_3 (mgC L ⁻¹ min ⁻¹)
E36	0,412 (410,4 mgC L ⁻¹)	1,000 (191,1 mmol L ⁻¹)	0,488 (1,4 mmol L ⁻¹)	1,000 (250 W)	99,2	384,6	50,0
E37	1,000 (568,8 mgC L ⁻¹)	1,000 (191,1 mmol L ⁻¹)	-0,363 (0,7 mmol L ⁻¹)	1,000 (250 W)	99,2	494,0	13,1
E38	-0,055 (280,8 mgC L ⁻¹)	1,000 (191,1 mmol L ⁻¹)	1,000 (1,8 mmol L ⁻¹)	1,000 (250 W)	95,3	226,2	19,7

Os resultados indicam que os modelos de superfície de resposta obtidos permitem estimar as condições experimentais ótimas, para obtenção de valores máximos das respostas Y_1 , Y_2 e Y_3 , no domínio experimental estudado das variáveis independentes.

Como observado na Figura 5.16, nos três casos obtiveram-se remoções superiores a 95% em menos de 50 minutos de tratamento.

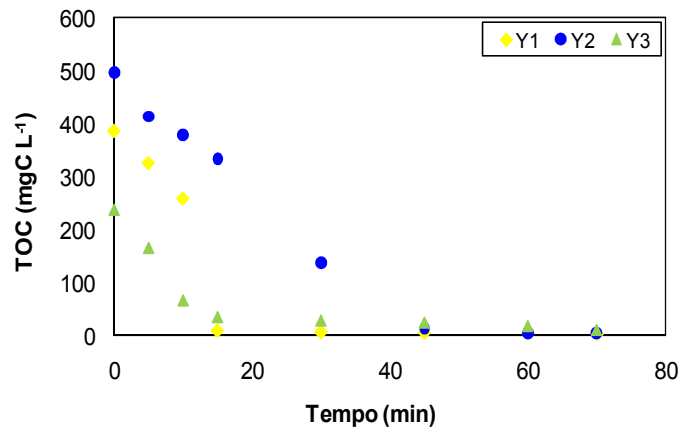


Figura 5.16 – Variação de TOC em função do tempo, para os experimentos em condições ótimas.

Por outro lado, o modelo obtido para Y_3 não permitiu estimar adequadamente as condições ótimas para a taxa máxima de remoção de TOC, já que o valor $19,7 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ é inferior ao obtido no experimento E36. Cabe ressaltar também que as previsões dos modelos dependem de sua qualidade, refletida nos valores de R^2 em cada caso. Também é importante notar que os valores de $X_i=1$ foram estimados no limite do domínio experimental, o que certamente influi nos resultados. Além disso, como comentado anteriormente, nestes experimentos também não se conseguiu obter exatamente os valores de TOC_0 especificados na Tabela 5.12, o que também influenciou os valores das respostas.

5.3 Pentaclorofenol

5.3.1 Resultados de TOC (carbono orgânico total) e OD (oxigênio dissolvido)

A Tabela 5.13 apresenta as condições experimentais em termos de variáveis normalizadas no intervalo de -1 a 1, assim como as variáveis de resposta para o pentaclorofenol.

Encontraram-se dificuldades em obter valores de TOC_0 exatamente iguais aos calculados com U_{i0} e ΔU_i na Tabela 4.1. Assim, como no caso do DCF, os valores da variável normalizada X_1 foram recalculados, considerando os novos valores extremos (178,6 e 21,6 mgC L^{-1}) obtidos após a realização de todos experimentos (valores apresentados na sétima coluna da Tabela 5.13). Os valores entre parênteses da Tabela 5.13 correspondem aos valores recalculados de U_{i0} e ΔU_i (100,1 e 78,5 mgC L^{-1} , respectivamente), utilizados para redefinição da variável normalizada X_1 na análise de superfície de resposta.

Tabela 5.13 - Planejamento experimental para o PCF em termos das variáveis independentes codificadas, variáveis independentes reais e respostas obtidas.

Número do exp.	X_1^a	X_2^b	X_3^c	X_4^d	TOC ₀ (mgC L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	[Fe(II)] (mmol L ⁻¹)	Lâmpada (W)	Y_1^e (%)	Y_2^f (mgC L ⁻¹)	Y_3^g (mgC L ⁻¹ min ⁻¹)
1	1,0 (1,000)	0,000	0,000	-0,471	178,6	21,3	0,3	125	81,1	144,7	5,1
2	-1,0 (-1,000)	0,000	0,000	-0,471	21,6	21,3	0,3	125	46,3	10,0	0,4
3	0,5 (0,297)	0,866	0,000	-0,471	123,4	39,2	0,3	125	83,8	103,5	3,4
4	-0,5 (-0,589)	-0,866	0,000	-0,471	53,9	3,3	0,3	125	78,1	42,1	1,3
5	0,5 (0,204)	-0,866	0,000	-0,471	116,1	3,3	0,3	125	84,6	98,2	3,6
6	-0,5 (-0,559)	0,866	0,000	-0,471	56,2	39,2	0,3	125	81,2	45,6	2,5
7	0,5 (0,401)	0,289	0,817	-0,471	131,6	27,2	0,6	125	86,8	114,3	5,4
8	-0,5 (-0,734)	-0,289	-0,817	-0,471	42,5	15,3	0,1	125	81,9	34,8	2,4
9	0,5 (0,427)	-0,289	-0,817	-0,471	133,6	15,3	0,1	125	84,6	113,1	3,3
10	0,0 (-0,181)	0,577	-0,817	-0,471	85,9	33,2	0,1	125	90,8	78,0	3,6
11	-0,5 (-0,529)	0,289	0,817	-0,471	58,5	27,2	0,6	125	79,7	46,6	3,4
12	0,0 (0,019)	-0,577	0,204	-0,471	101,6	9,3	0,4	125	88,4	89,8	2,6
13	0,5 (0,491)	0,289	0,204	0,791	138,6	27,2	0,4	250	90,4	125,3	5,9
14	-0,5 (-0,619)	-0,289	-0,204	-0,791	51,5	15,3	0,2	80	80,6	41,5	1,4
15	0,5 (0,467)	-0,289	-0,204	-0,791	136,8	15,3	0,2	80	79,4	108,6	3,7
16	0,0 (0,004)	0,577	-0,204	-0,791	99,8	33,2	0,2	80	69,6	69,5	2,0
17	0,0 (-0,066)	0,000	0,612	-0,791	94,9	21,3	0,5	80	84,2	79,9	1,7
18	-0,5 (-0,572)	0,289	0,204	0,791	55,2	27,2	0,4	250	88,4	48,8	3,8
19	0,0 (-0,062)	-0,577	0,204	0,791	95,2	9,3	0,4	250	72,5	69,0	2,2
20	0,0 (-0,060)	0,000	-0,612	0,791	95,4	21,3	0,1	250	85,4	81,5	5,4
21	0,0 (0,043)	0,000	0,000	-0,471	103,5	21,3	0,3	125	86,9	89,9	3,4
22	0,0 (0,018)	0,000	0,000	-0,471	101,5	21,3	0,3	125	84,3	85,6	3,5
23	0,0 (0,084)	0,000	0,000	-0,471	106,7	21,3	0,3	125	82,7	88,2	3,0

a: Concentração inicial de TOC. **b:** Concentração inicial de peróxido. **c:** Concentração inicial de Fe(II). **d:** Potência da lâmpada. **e:** Remoção percentual de TOC. **f:** TOC removido. **g:** Taxa máxima de remoção de TOC.

Para o planejamento experimental do pentaclorofenol, também foram realizados três experimentos no ponto central (Figura 5.17), cuja reprodutibilidade considera-se satisfatória com desvio-padrão médio igual a $3,46 \text{ mgC L}^{-1}$.

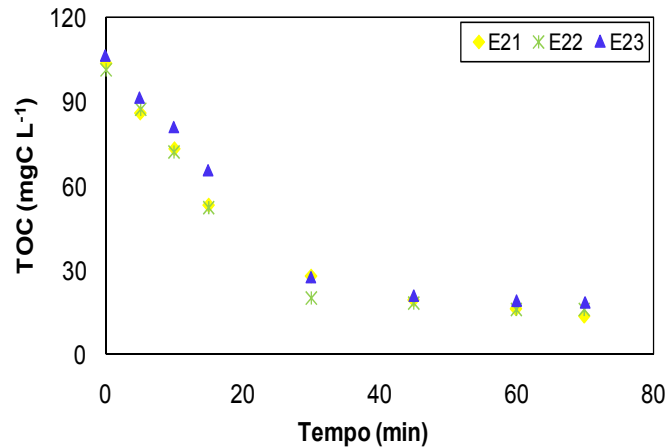


Figura 5.17 – Comparação entre os experimentos realizados no ponto central, pentaclorofenol.

Discutem-se a seguir as curvas de TOC e OD típicas para experimentos selecionados, agrupados de acordo com o valor TOC_0 (X_1). Na Figura 5.18 apresentam-se as curvas de variação de TOC com o tempo e a concentração de oxigênio dissolvido correspondente, para o valor codificado nominal $X_1=0,5$. A Tabela 5.14 apresenta os valores das variáveis independentes e das respostas, correspondentes a esses experimentos.

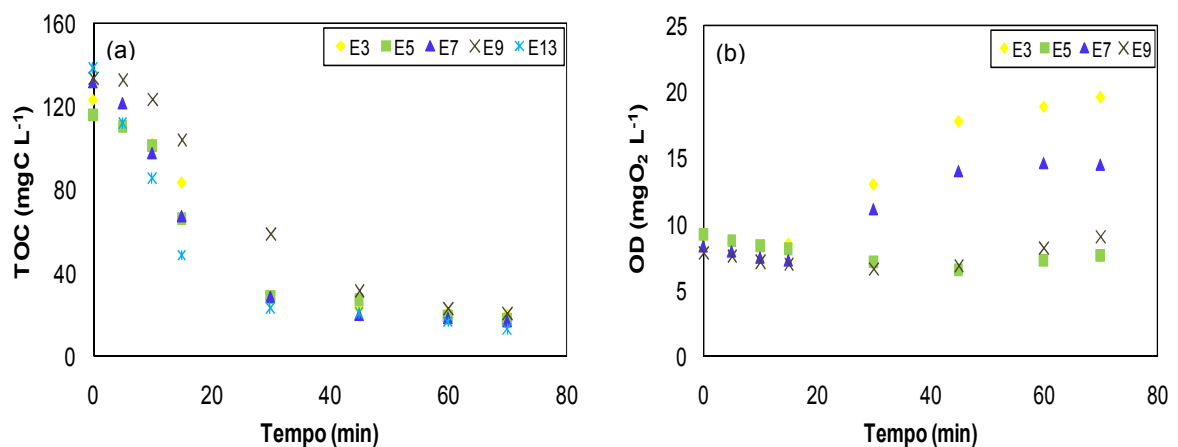


Figura 5.18 - (a) Variação de TOC em função do tempo de reação para experimentos com pentaclorofenol selecionados (valor nominal $X_1=0,5$). (b) Variação da concentração de oxigênio dissolvido correspondente. A medida de OD do E13 não foi feita por indisponibilidade do aparelho.

Tabela 5.14 – Condições e resultados dos experimentos correspondentes ao valor nominal $X_1=0,5$.

Exp.	TOC ₀ (mgC L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] mmol L ⁻¹	[Fe(II)] mmol L ⁻¹	Lâmp. W	Y ₁ (%)	Y ₂ (mgC L ⁻¹)	Y ₃ (mgC L ⁻¹ min ⁻¹)
E3	123,4	39,2	0,3	125	83,8	103,5	3,36
E5	116,1	3,3	0,3	125	84,6	98,2	3,60
E7	131,6	27,2	0,6	125	86,4	114,3	5,40
E9	133,5	15,3	0,1	125	84,6	113,1	3,26
E13	138,6	27,2	0,4	250	90,4	125,3	5,98

Nos experimentos da Tabela 5.14 obtiveram-se remoções percentuais acima de 80%, sendo o experimento E13 o que mostrou melhor desempenho quanto às respostas analisadas. A taxa máxima de remoção de TOC foi a maior devido à maior potência de lâmpada utilizada (Figura 5.18a). Os experimentos E5 e E7 apresentaram comportamento de degradação similar, sendo a taxa máxima de remoção maior no experimento E7 provavelmente devido à maior [H₂O₂] usada, o que se vê refletido no comportamento da concentração de OD em função do tempo (Figura 5.18b), iniciando com um decaimento inicial seguido por um incremento após aproximadamente 30 minutos, comportamento que também é similar no experimento E3. Pelo contrário, no experimento E5 a concentração de OD permaneceu baixa, assim como no experimento E9.

Alguns experimentos com valor codificado nominal $X_1=0$ são apresentados na Figura 5.19, com os valores correspondentes das variáveis independentes e dependentes na Tabela 5.15.

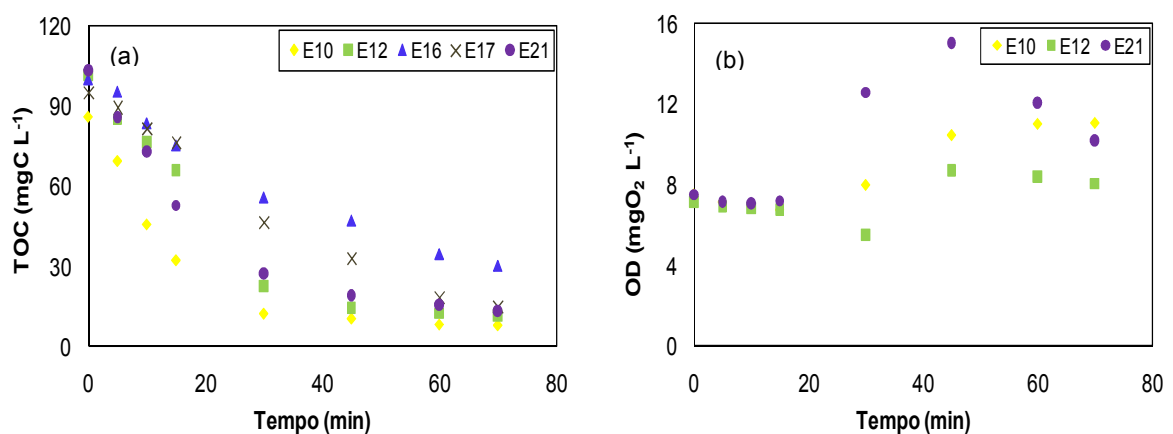


Figura 5.19 - (a) Variação de TOC em função do tempo de reação para experimentos com pentaclorofenol selecionados (valor nominal $X_1=0,0$). (b) Variação da concentração de oxigênio dissolvido correspondente. As medida de OD dos experimentos E16 e E17 não foram feitas por indisponibilidade do aparelho

Tabela 5.15 – Condições e resultados dos experimentos correspondentes ao valor nominal $X_1=0,0$.

Exp.	TOC ₀ (mgC L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] mmol L ⁻¹	[Fe(II)] mmol L ⁻¹	Lâmp. W	Y ₁ (%)	Y ₂ (mgC L ⁻¹)	Y ₃ (mgC L ⁻¹ min ⁻¹)
E10	85,9	33,2	0,1	125	90,8	78,0	3,58
E12	101,6	9,3	0,4	125	88,4	89,8	2,63
E16	99,8	33,2	0,2	80	69,6	69,5	1,99
E17	94,9	21,3	0,5	80	84,2	79,9	1,72
E21	103,5	21,3	0,3	125	86,9	89,9	3,36

Como pode ser observado na Figura 5.19a, os experimentos E16 e E17 apresentaram remoção menor e mais lenta comparada aos demais experimentos desse conjunto selecionado, provavelmente devido ao uso da lâmpada de menor potência (80 W). Embora os experimentos E16 e E10 tenham sido realizados com a mesma concentração de H₂O₂, e concentrações de TOC₀ e Fe(II) similares, o experimento E10 apresentou taxa máxima de remoção relativamente alta e remoção mais efetiva devido também ao uso de lâmpada de maior potência. Comparando os experimentos E12 e E21, pode ser observado que as remoções porcentual e absoluta são bastante similares, porém a taxa máxima de remoção é maior no experimento E21 devido, aparentemente, à maior [H₂O₂] utilizada. As curvas de OD correspondentes (Figura 5.19b) seguem o mesmo comportamento discutido para os experimentos destacados na Figura 5.18b.

Os experimentos E18 e E11 (Figura 5.20a) apresentaram rápida remoção de TOC, com taxa máxima de remoção de 3,79 e 3,44 mgC L⁻¹ min⁻¹, respectivamente (Tabela 5.16), sendo o valor desta resposta (Y₃) maior no caso do experimento E18, devido também à potência da lâmpada utilizada, 250 W. Embora nos experimentos E4 e E6 tenham sido empregadas as mesmas condições de [Fe(II)] e potência da lâmpada, o experimento E4 apresentou resultados levemente inferiores aos obtidos no experimento E6, devido a mais baixa concentração de [H₂O₂] usada. As curvas de OD destes dois experimentos começaram iguais com uma queda inicial e, após 15 minutos de tratamento, os valores correspondentes ao experimento E6 aumentaram, enquanto que no experimento E4 permaneceram baixos (Figura 5.20b). Comportamentos similares são observados nos experimentos E8 e E11.

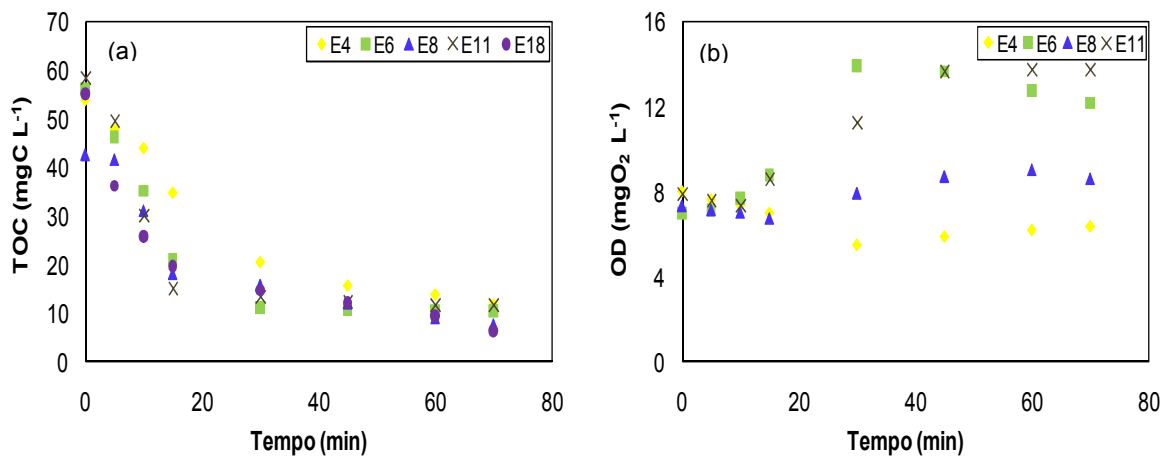


Figura 5.20 - (a) Variação de TOC em função do tempo de reação para alguns experimentos com pentaclorofenol ($X_1=-0,5$). (b) Variação da concentração de oxigênio dissolvido correspondente. A medida de OD do E18 não foi feita por indisponibilidade do aparelho

Tabela 5.16 – Condições e resultados dos experimentos correspondentes ao valor nominal $X_1 = -0,5$.

Exp.	TOC ₀ (mgC L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] mmol L ⁻¹	[Fe(II)] mmol L ⁻¹	Lâmp. W	Y ₁ (%)	Y ₂ (mgC L ⁻¹)	Y ₃ (mgC L ⁻¹ min ⁻¹)
E4	53,9	3,3	0,3	125	78,1	42,1	1,27
E6	56,2	39,2	0,3	125	81,2	45,6	2,51
E8	42,5	15,3	0,6	125	81,9	34,8	2,35
E11	58,5	27,2	0,6	125	79,7	46,6	3,44
E18	55,2	27,2	0,4	250	88,4	48,8	3,79

5.3.2 Espectros de absorção UV/Visível

O pentaclorofenol apresenta amplo espectro de absorção, sendo o pico máximo no comprimento de onda de 218 nm. Na Figura 5.21 ilustram-se os espectros de absorção ao longo do tempo de reação para os experimentos E10 e E21, cujas amostras foram diluídas em 1:50 v/v. Os espectros mostram que o PCF é removido gradativamente e somente por volta de 30 minutos a concentração de carbono diminui consideravelmente.

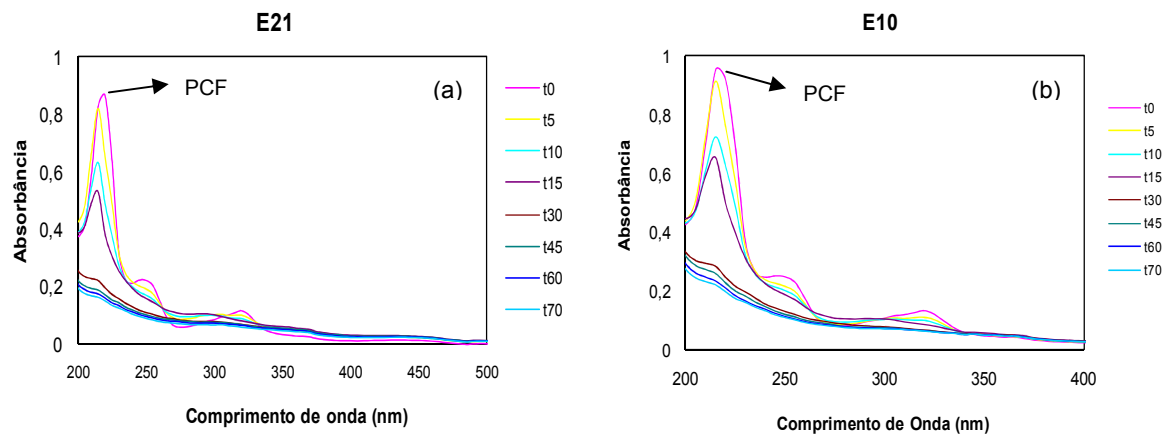


Figura 5.21 - Espectros de absorção em função do tempo e do comprimento de onda (a) experimento E21, $\text{TOC}_0=103,4 \text{ mgC L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=21,3 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{Fe(II)}]=0,3 \text{ mmol L}^{-1}$; potência da lâmpada 125 W. (b) experimento E10, $\text{TOC}_0=85,9 \text{ mgC L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=33,2 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{Fe(II)}]=0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; potência da lâmpada 125 W.

5.3.3 Análise estatística dos resultados

O método de superfície de resposta também foi utilizado para analisar estatisticamente os resultados experimentais da degradação de pentaclorofenol por meio do processo foto-Fenton. A Equação 30 corresponde ao modelo obtido para a resposta Y_1 (remoção porcentual de TOC). O coeficiente de determinação $R^2=0,7650$ indica que o modelo ajustado explica razoavelmente a variabilidade dos resultados experimentais em termos dessa resposta, considerados o domínio e o erro experimental associados.

$$\begin{aligned}
 Y_1 = & 84,988(\pm 11,649) + 6,023(\pm 9,724)X_1 + 6,975 (\pm 8,834)X_2 + 1,456(\pm 8,904)X_3 + \\
 & 2,612(\pm 6,060)X_4 - 17,239(\pm 14,927)X_1^2 - 2,214(\pm 20,048)X_1X_2 + 7,713(\pm 17,567)X_1X_3 - \\
 & 2,591(\pm 15,767)X_1X_4 + 3,242(\pm 11,969)X_2^2 - 2,319(\pm 21,056)X_2X_3 + \\
 & 18,576(\pm 14,783)X_2X_4 + 6,255(\pm 10,899)X_3^2 + 1,903(\pm 13,299)X_3X_4 - \\
 & 2,567(\pm 11,363)X_4^2
 \end{aligned} \quad (30)$$

A comparação entre os valores experimentais e calculados de Y_1 , assim como o gráfico dos resíduos, são mostrados na Figura 5.22a e 5.22b, respectivamente. Os resíduos estão aleatoriamente distribuídos com média zero em torno da linha de erro

zero, sendo o valor médio dos resíduos absolutos igual 3.3%, e com desvio-padrão igual a 2,8%.

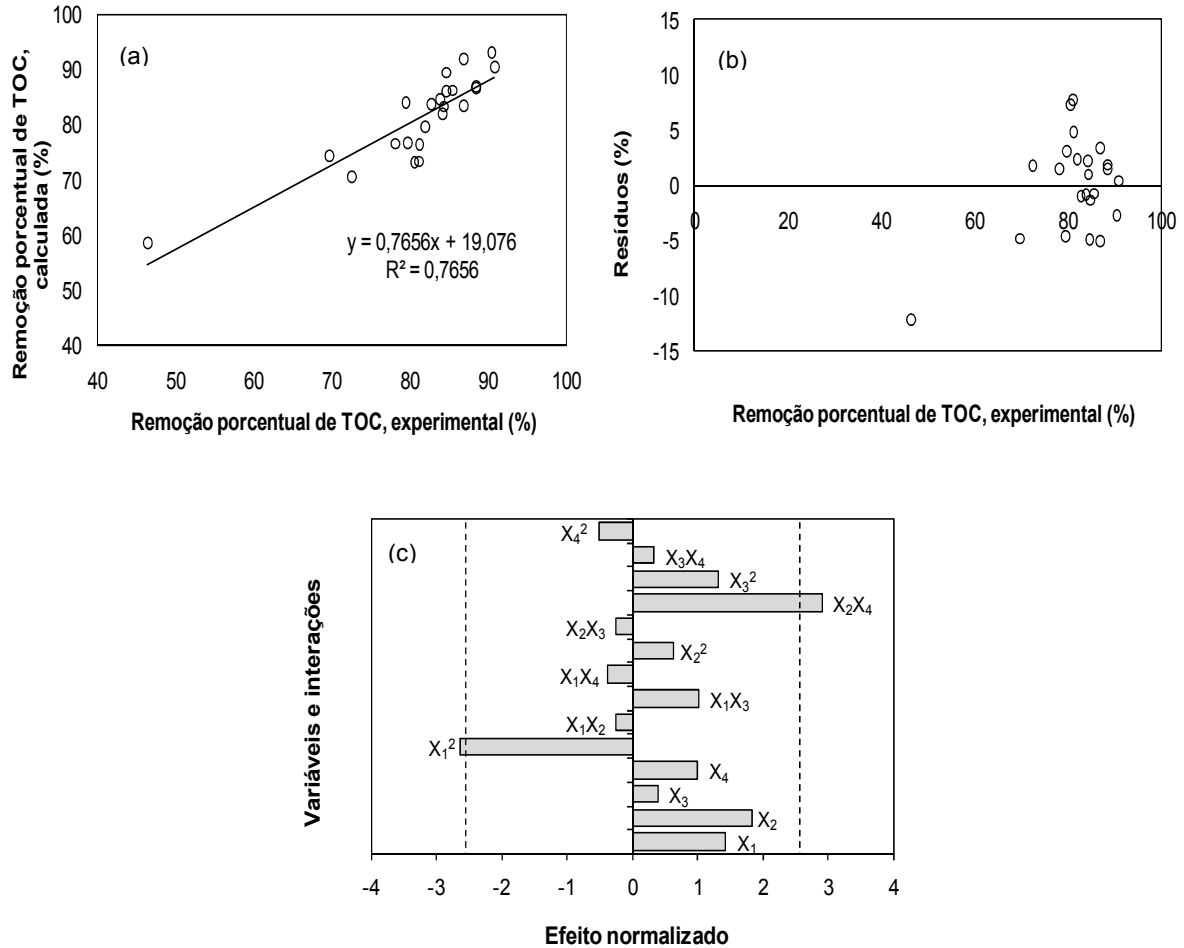


Figura 5.22 – (a) Comparação entre valores experimentais e calculados da resposta Y_1 (remoção porcentual de TOC em 70 minutos). (b) Resíduos em função dos valores experimentais. (c) Diagrama de Pareto. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo ($t_{v=8, \alpha=0,025}=2,306$). X_1 : TOC_0 ; X_2 : $[\text{H}_2\text{O}_2]$; X_3 : $[\text{Fe(II)}]$; X_4 : Potência.

A ANOVA apresentada na Tabela 5.17 indica o efeito significativo positivo da interação entre a concentração de peróxido e a potência da lâmpada (X_2X_4) ($p < 0,05$ e $F = 7,05$), sugerindo um efeito favorável sobre a remoção porcentual (Y_1) quando nos experimentos se combina alta concentração de H_2O_2 com a maior potência de lâmpada (250 W), o que pode ser observado nos experimentos E10, E13 e E18. O coeficiente do termo quadrático do TOC_0 (X_1^2) mostra efeito significativo negativo sobre a resposta estudada ($p < 0,05$ e $F = 8,37$), ilustrado também no diagrama de

Pareto da Figura 5.22c. Neste diagrama pode-se notar que a concentração de peróxido tem também efeito positivo, perto da significância estatística.

Tabela 5.17 – Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de TOC em 70 minutos (Y_1), considerando os experimentos e resultados da Tabela 5.13.

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	^a p
X_1 (TOC ₀)	110,65	1	110,65	2,03	0,1916
X_2 ([H ₂ O ₂])	179,88	1	179,88	3,31	0,1065
X_3 ([Fe(II)])	7,72	1	7,72	0,14	0,7161
X_4 (Potência)	53,59	1	53,59	0,99	0,3499
X_1^2	383,23	1	383,23	7,05	0,0291
X_1X_2	3,52	1	3,52	0,06	0,8056
X_1X_3	55,65	1	55,65	1,02	0,3414
X_1X_4	7,79	1	7,79	0,14	0,7149
X_2^2	21,05	1	21,05	0,39	0,5512
X_2X_3	3,50	1	3,50	0,06	0,8061
X_2X_4	455,34	1	455,34	8,37	0,0201
X_3^2	94,61	1	94,61	1,74	0,2237
X_3X_4	5,91	1	5,91	0,11	0,7502
X_4^2	14,59	1	14,59	0,27	0,6185
Erro total	435,12	8			
Total corrigido	1856,16	22			
R^2	76,55%				

^a valores de p menores que 0,05 indicam que o fator correspondente é significativo para o intervalo de confiança de 95%.

A superfície de resposta da Figura 5.23a destaca os efeitos positivo de [H₂O₂] (X_2) e negativo do coeficiente de X_1^2 . Com o aumento de TOC₀ a remoção porcentual (Y_1) aumenta inicialmente, mas depois diminui com concentrações maiores de TOC₀. Isto pode ser explicado como consequência do desenvolvimento de coloração branca da solução, quando o pH é ajustado e a solução começa a saturar, diminuindo assim a penetração da radiação UV emitida pela lâmpada. A Figura 5.23b mostra como a remoção porcentual é influenciada pelas variáveis X_1 e X_4 ; o comportamento de Y_1 com respeito ao TOC₀ é basicamente o mesmo observado na Figura 5.23a, sendo que o efeito da potência da lâmpada não influencia esta resposta. Já na Figura 5.23c, que avalia o efeito da interação da [H₂O₂] com a potência da lâmpada, pode ser observado que a remoção porcentual é favorecida com o aumento da potência da lâmpada quando o peróxido se encontra à maior concentração. Y_1 aumenta também quando [H₂O₂] varia de -1 a 1 para a maior potência de lâmpada utilizada (250 W).

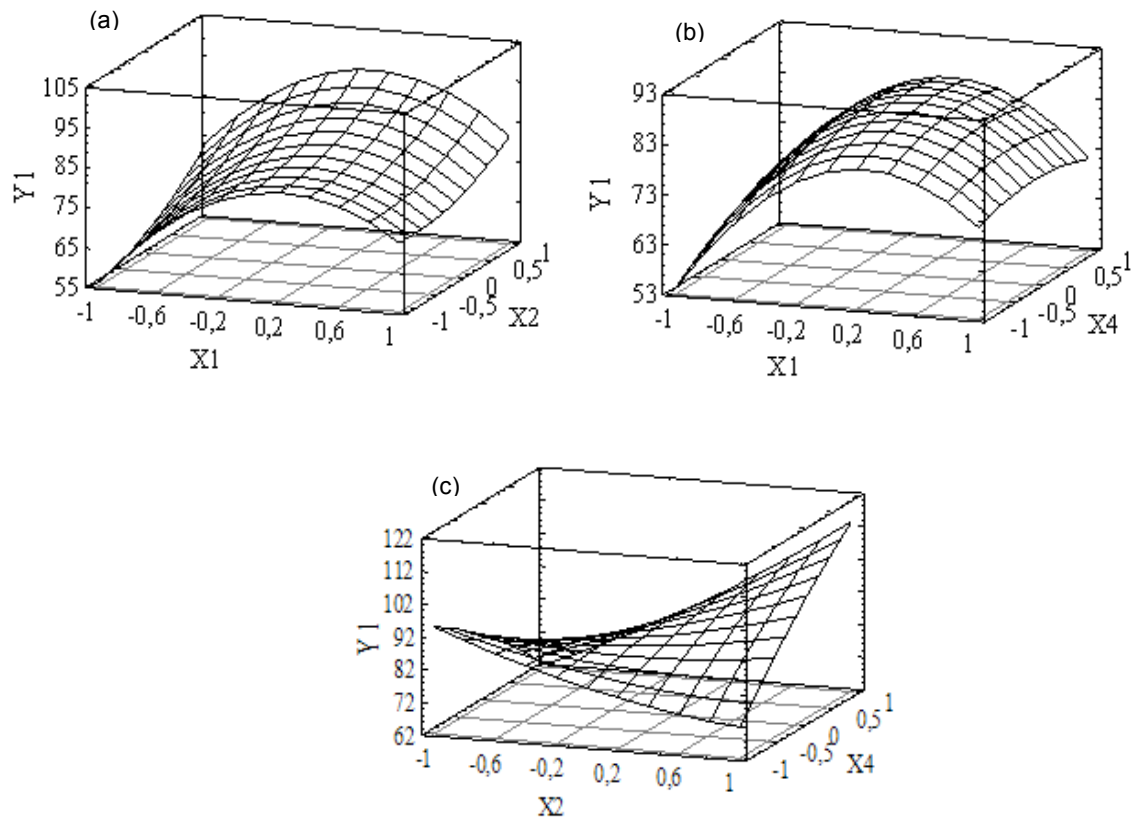


Figura 5.23 - Superfícies de resposta da remoção porcentual de TOC (Y_1) para os experimentos com pentaclorofenol. (a) X_1 e X_2 com as variáveis $X_3=0$ e $X_4=0$. (b) X_1 e X_4 com as variáveis $X_2=0$ e $X_3=0$. (c) X_2 e X_4 , com as variáveis $X_1=0$ e $X_3=0$. X_1 : TOC_0 ; X_2 : $[\text{H}_2\text{O}_2]$; X_3 : $[\text{Fe(II)}]$; X_4 : Potência.

Para o caso da resposta Y_2 (TOC removido em 70 minutos), o valor $R^2=0,9977$ mostra que o modelo dado pela Equação 31 explica muito bem a variabilidade para esta resposta, sendo o valor médio dos resíduos absolutos igual $1,32 \text{ mgC L}^{-1}$, com desvio-padrão de $0,83 \text{ mgC L}^{-1}$.

$$\begin{aligned}
 Y_2 = & 87,552(\pm 0,0004) + 68,510(\pm 0,0008)X_1 + 5,803(\pm 0,0007)X_2 + 1,344(\pm 0,0007)X_3 \\
 & + 3,129(\pm 0,0005)X_4 - 7,428(\pm 0,0011)X_1^2 - 1,898(\pm 0,0018)X_1X_2 + 4,047(\pm 0,0017)X_1X_3 \\
 & + 3,865(\pm 0,0013)X_1X_4 - 0,336(\pm 0,0008)X_2^2 - 5,127(\pm 0,0019)X_2X_3 \\
 & + 15,434(\pm 0,0012)X_2X_4 + 3,541(\pm 0,0008)X_3^2 - 0,213(\pm 0,0012)X_3X_4 - \\
 & 5,431(\pm 0,0006)X_4^2
 \end{aligned} \quad (31)$$

A Figura 5.24a reflete o ótimo ajuste quanto à resposta Y_2 (TOC removido em 70 minutos); os resíduos encontram-se aleatoriamente distribuídos (Figura 5.24b).

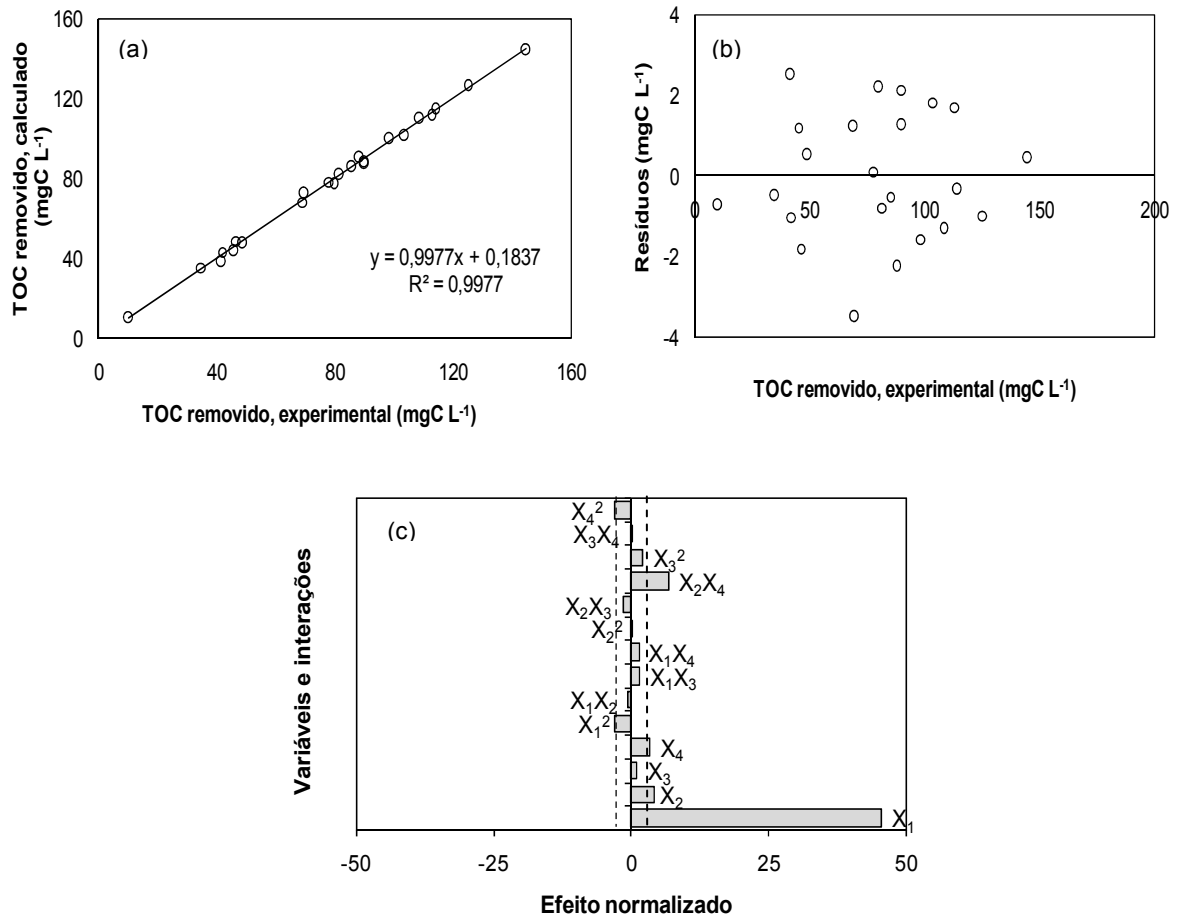


Figura 5.24 –(a) Comparação entre valores experimentais e calculados da resposta Y_2 (TOC removido em 70 minutos). (b) Resíduos em função dos valores experimentais. (c) Diagrama de Pareto. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo ($t_{v=8, \alpha=0,025}=2,306$). X_1 : TOC₀; X_2 : [H₂O₂]; X_3 : [Fe(II)]; X_4 : Potência.

A Figura 5.24c mostra o efeito significativo positivo predominante do TOC₀. As variáveis X_2 (concentração de peróxido), X_4 (potência da lâmpada) e a interação entre elas, X_1X_4 , apresentaram também efeito positivo significativo sobre esta resposta. Os valores de p e F para cada parâmetro são apresentados na Tabela 5.18. Os coeficientes dos termos quadráticos de X_1^2 e X_4^2 mostraram efeito significativo negativo, mas a importância destes efeitos é pequeno comparado ao efeito de X_1 .

Tabela 5.18 – Análise de variância (ANOVA) para o TOC removido em 70 minutos (Y_2), considerando os experimentos e resultados da Tabela 5.13.

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	^a p
X_1 (TOC ₀)	14314,70	1	14314,70	2057,38	0,0000
X_2 ([H ₂ O ₂])	124,48	1	124,48	17,89	0,0029
X_3 ([Fe(II)])	6,57	1	6,57	0,94	0,3595
X_4 (Potência)	76,89	1	76,89	11,05	0,0105
X_1^2	71,16	1	71,16	10,23	0,0126
X_1X_2	2,58	1	2,58	0,37	0,5589
X_1X_3	15,33	1	15,33	2,20	0,1760
X_1X_4	17,34	1	17,34	2,49	0,1530
X_2^2	0,23	1	0,23	0,03	0,8610
X_2X_3	17,10	1	17,10	2,46	0,1555
X_2X_4	314,34	1	314,34	45,18	0,0001
X_3^2	30,32	1	30,32	4,36	0,0703
X_3X_4	0,07	1	0,07	0,01	0,9203
X_4^2	65,30	1	65,30	9,39	0,0155
Erro total	55,66	8			
Total corrigido	23820,0	22			
R^2	99,76%				

^a valores de p menores que 0,05 indicam que o fator correspondente é significativo para o intervalo de confiança de 95%.

Embora haja efeitos significativos dos termos quadráticos X_1^2 e X_4^2 , estes não se veem refletidos nas superfícies de resposta (Figura 5.25), que mostram um comportamento linear devido à importância do efeito de X_1 , muito superior, o que diminui a importância da curvatura das superfícies. Como esperado, a Figura 5.25a indica que quanto maior o TOC₀, maior o TOC removido (Y_2), independentemente da concentração inicial de peróxido, comportamento que pode ser observado nos experimentos E1, E4, E7 e E9. A mesma tendência é observada entre o TOC₀ e a potência de lâmpada na Figura 5.25b. Fixando o TOC₀ e [Fe(II)], o TOC removido aumenta quando a potência da lâmpada vai de -1 a 1, sendo que para a potência máxima da lâmpada, Y_2 aumenta com o incremento da concentração de peróxido de hidrogênio (Figura 5.25c), como observado nos experimentos E10 e E13.

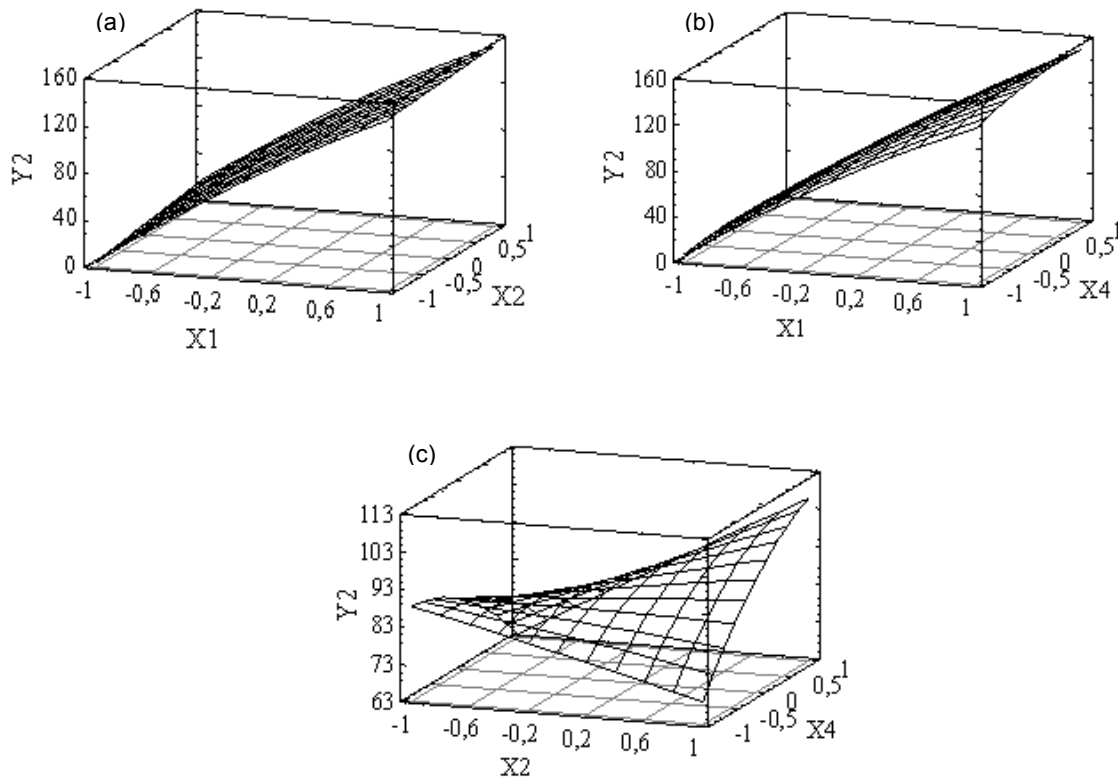


Figura 5.25 - Superfícies de resposta do TOC removido (Y_2) para os experimentos com pentaclorofenol. (a) X_1 e X_2 com as variáveis $X_3=0$ e $X_4=0$. (b) X_1 e X_4 com as variáveis $X_2=0$ e $X_3=0$. (c) X_2 e X_4 , com as variáveis $X_1=0$ e $X_3=0$. X_1 : TOC₀; X_2 : [H₂O₂]; X_3 : [Fe(II)]; X_4 : Potência.

Para a última resposta, taxa máxima de remoção de TOC (Y_3), o valor do coeficiente de determinação $R^2=0,9087$ indica que o modelo dado pela Equação 32 explica razoavelmente a variabilidade em Y_3 . A Figura 5.26 apresenta a comparação entre valores experimentais e calculados e o gráfico dos resíduos; estes últimos encontram-se aleatoriamente distribuídos em torno da linha de erro zero. O valor médio dos resíduos absolutos é igual $0,337 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, com desvio-padrão igual a $0,245 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

$$\begin{aligned}
 Y_3 = & 3,633(\pm 1,115) + 1,996(\pm 0,925)X_1 + 1,020(\pm 0,840)X_2 + 0,023(\pm 0,847)X_3 + \\
 & 1,056(\pm 0,576)X_4 - 0,239(\pm 1,423)X_1^2 - 0,834(\pm 1,906)X_1X_2 + 1,039(\pm 1,670)X_1X_3 + \\
 & 0,009(\pm 1,500)X_1X_4 + 0,032(\pm 1,142)X_2^2 + 0,284(\pm 2,003)X_2X_3 + 1,615(\pm 1,406)X_2X_4 + \\
 & 0,657(\pm 1,039)X_3^2 - 0,476(\pm 1,265)X_3X_4 - 0,333(\pm 1,086)X_4^2 \quad (32)
 \end{aligned}$$

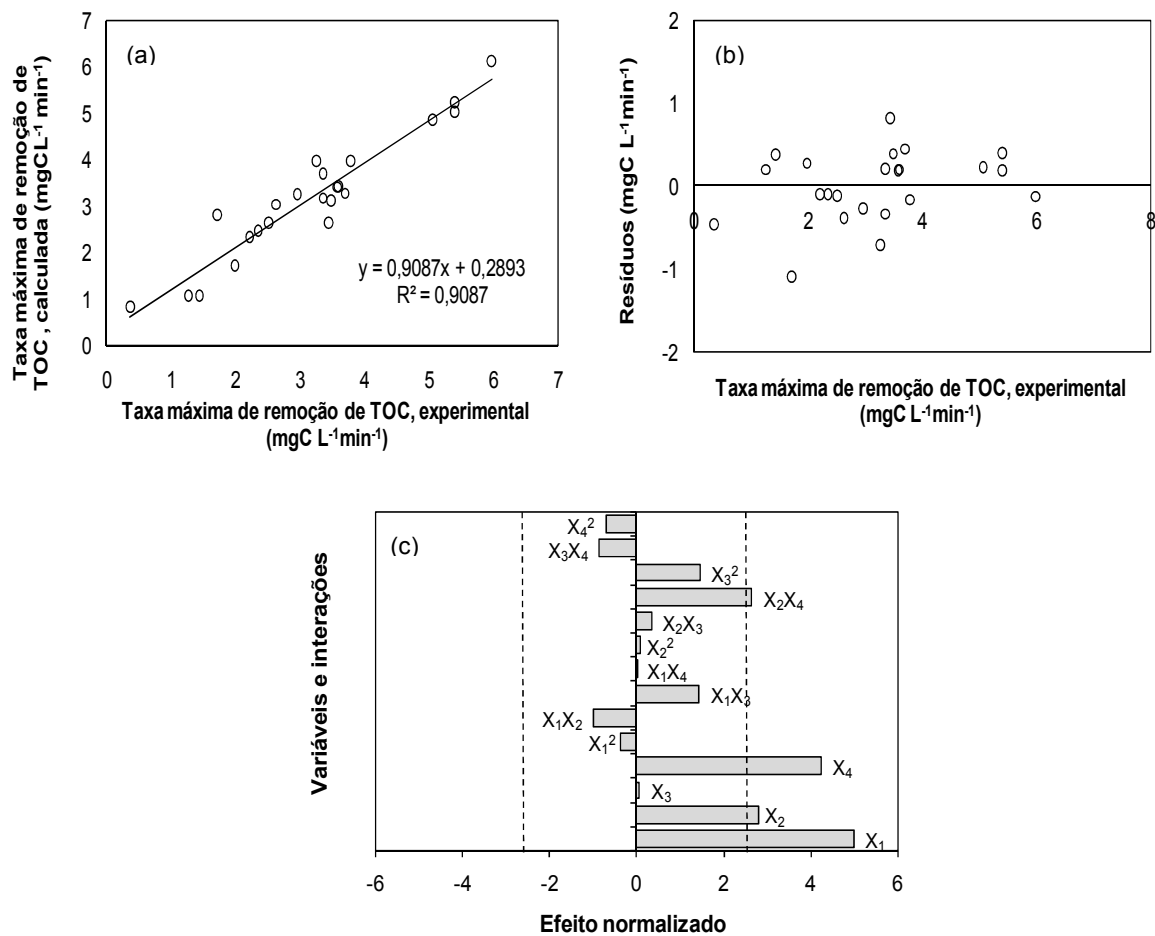


Figura 5.26 – (a) Comparação entre valores experimentais e calculados da resposta Y_3 (taxa máxima de remoção de TOC). (b) Resíduos em função dos valores experimentais. (c) Diagrama de Pareto. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo ($t_{v=8, \alpha=0,025}=2,306$). X_1 : TOC₀; X_2 : [H₂O₂]; X_3 : [Fe(II)]; X_4 : Potência.

O diagrama de Pareto (Figura 5.26c) reflete os resultados da análise de variância (Tabela 5.19), em que novamente o coeficiente da interação X_2X_4 , tem efeito positivo significativo sobre esta resposta, assim como as variáveis X_1 , X_2 e X_4 , o que sugere que a taxa máxima aumenta para valores altos de TOC₀, [H₂O₂] e potência da lâmpada. As maiores taxas de remoção obtidas no planejamento experimental foram as correspondentes aos experimentos E1, E7, E13 e E20, que justamente foram realizados com valores altos de X_1 , X_2 ou X_4 , apresentando maior influência na resposta as variáveis X_1 e X_4 . Não existem efeitos negativos significativos sobre esta resposta.

Tabela 5.19 – Análise de variância (ANOVA) para a taxa máxima de remoção de TOC (Y_3), considerando os experimentos e resultados da Tabela 5.13.

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	^a p
X_1 (TOC ₀)	12,15	1	12,15	24,75	0,0011
X_2 ([H ₂ O ₂])	3,84	1	3,84	7,83	0,0232
X_3 ([Fe(II)])	0,002	1	0,002	0,00	0,9506
X_4 (Potência)	8,77	1	8,77	17,85	0,0029
X_1^2	0,07	1	0,07	0,15	0,7076
X_1X_2	0,50	1	0,50	1,02	0,3429
X_1X_3	1,01	1	1,01	2,06	0,1893
X_1X_4	0,00	1	0,00	0,00	0,9893
X_2^2	0,00	1	0,00	0,00	0,9493
X_2X_3	0,05	1	0,05	0,11	0,7519
X_2X_4	3,44	1	3,44	7,01	0,0294
X_3^2	1,04	1	1,04	2,13	0,1826
X_3X_4	0,37	1	0,37	0,75	0,4102
X_4^2	0,24	1	0,24	0,50	0,4995
Erro total	3,92	8	3,92		
Total corrigido	43,03	22			
R^2	90,86%				

^a valores de p menores que 0,05 indicam que o fator correspondente é significativo para o intervalo de confiança de 95%.

A superfície de resposta da Figura 5.27a indica que a taxa máxima de remoção de TOC (Y_3) aumenta com o incremento do TOC₀ e de [H₂O₂], o que concorda com os efeitos positivos de X_1 e X_2 , e que pode ser observado nos experimentos E7 e E9. A Figura 5.27b mostra que Y_3 também aumenta com o incremento do TOC₀ (X_1) e da potência da lâmpada (X_4), sendo este efeito mais pronunciado para o maior valor de TOC₀. A Figura 5.27c ilustra o efeito positivo da interação X_2X_4 : a taxa máxima de remoção de TOC aumenta quando X_4 (potência da lâmpada) varia de -1 a 1, especialmente para a maior concentração de TOC₀. O aumento da concentração de peróxido favorece também a resposta Y_3 quando a potência da lâmpada é a maior (250 W), o que pode ser observado nos experimentos E10, E13 e E18.

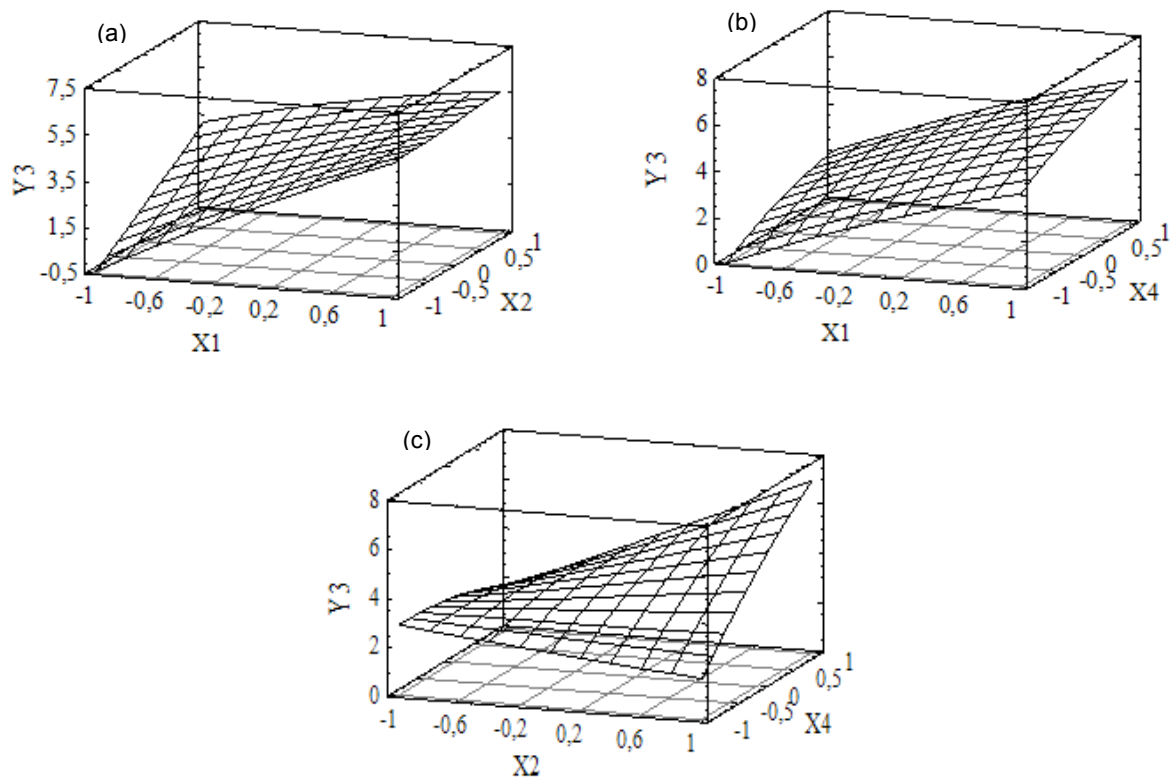


Figura 5.27 - Superfícies de resposta da taxa máxima de remoção de TOC (Y_3) para os experimentos com pentaclorofenol. (a) X_1 e X_2 com as variáveis $X_3=0$ e $X_4=0$. (b) X_1 e X_4 com as variáveis $X_2=0$ e $X_3=0$. (c) X_2 e X_4 , com as variáveis $X_1=0$ e $X_3=0$. X_1 : TOC_0 ; X_2 : $[\text{H}_2\text{O}_2]$; X_3 : $[\text{Fe(II)}]$; X_4 : Potência.

Devido ao fato de não ter havido coeficientes de termos quadráticos com significância estatística, as superfícies de resposta não apresentaram curvatura expressiva, mas sim comportamento linear. Por esse motivo, para o domínio experimental escolhido, dificulta-se a possibilidade de achar um ponto ótimo ou maximizar as respostas analisadas, como foi feito no caso do 2,4-diclorofenol.

5.4 Comparação dos resultados do 2,4-DCF e do PCF

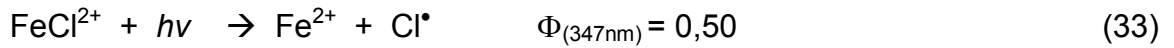
Os resultados obtidos indicam que o 2,4-DCF apresenta um decaimento mais lento que o PCF no início dos experimentos, o que sugere que a degradação torna-se ligeiramente mais rápida com o aumento do número de átomos de cloro ligados ao anel aromático. Assim, os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com

aqueles reportados por DAVIES e HUANG (1990), que avaliaram a oxidação fotocatalítica de fenol e clorofenóis usando CdS como fotocatalisador. Estes autores sugerem que a descloração seja a primeira etapa do processo de fotodegradação dos clorofenóis e observaram que o composto mais resistente à oxidação foi o fenol, enquanto a degradação tornava-se mais rápida com o aumento do número de átomos de cloro substituintes.

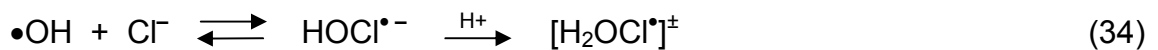
Para o caso do 2,4-DCF, em alguns experimentos foram obtidas remoções percentuais de até 99,9%, porém nos experimentos realizados com PCF, a maior remoção percentual atingida foi de 90,8%, sendo que na maioria dos experimentos essa resposta esteve ao redor de 80%. Para concentrações de peróxido de hidrogênio abaixo de 29,9 mmol L⁻¹ (no caso do 2,4-DCF), foi observado que a remoção percentual foi baixa, possivelmente porque a oxidação do Fe(II) a Fe(III) foi parcial (experimentos E4, E5, E12, E19). Entretanto, com o uso de maiores concentrações de H₂O₂, o Fe(II) oxida completamente e maximiza a geração de radicais hidroxila (experimentos E3, E6, E18, E21). O domínio experimental do PCF não permitiu observar claramente estas influências, por ser o TOC₀ o efeito predominante nas respostas analisadas.

Comparada à oxidação do 2,4-DCF, a oxidação do pentaclorofenol pelo processo foto-Fenton foi muito rápida nos primeiros 15 minutos de reação e, por volta dos 30 minutos, mais da metade do TOC₀ foi removido. Entretanto, após esse tempo a remoção de TOC nos experimentos com PCF passa a ser muito mais lenta, em alguns casos formando até um patamar nos últimos minutos de reação (experimentos E3, E7, E10 e E12), não sendo observada mineralização total em quaisquer das condições experimentais adotadas; deve-se observar que isso ocorreu mesmo sendo os valores de TOC₀ em sua maioria menores que os correspondentes aos experimentos com 2,4-DCF. Esta ausência de mineralização pode ser devida ao maior número de moléculas de cloro presentes no PCF, sendo que após a etapa de descloração, embora não tenha sido possível o monitoramento, por indisponibilidade de equipamento, sabe-se que no meio reacional existe um elevado número de íons cloreto (Cl⁻) (ESSAM *et al.*, 2007), os quais por sua vez podem formar complexos de ferro (FeCl²⁺), que competem efetivamente com o radical [•]OH e diminuindo o potencial de oxidação da reação foto-Fenton. De fato, na faixa de pH típica do processo foto-Fenton (2,8-3,2), os complexos Fe(OH)²⁺ e

FeCl^{2+} coexistem e podem sofrer as reações fotoquímicas das Equações 7 (Item 3.3) e 33:



O complexo FeCl^{2+} gera Fe(II) e radicais Cl^{\bullet} a partir da absorção de fótons, com rendimento quântico $\Phi=0,50$ em 347 nm; nesse mesmo comprimento de onda, o complexo Fe(OH)^{2+} gera radicais hidroxila menos eficientemente, com rendimento quântico $\Phi=0,21$ (ESSAM *et al.*, 2007). A espécie Cl^{\bullet} combina-se com íons cloreto em solução, gerando o ânion radical $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, a qual tem potencial de redução igual a 2,1 V (EPH) e pode tornar a adicionar-se a produtos de oxidação do pentaclorofenol, competindo com o radical hidroxila quanto à oxidação posterior desses subprodutos. Além disso, como verificaram KIWI, LOPEZ e NADTOCHENKO (2000), o próprio radical hidroxila reage com cloreto em solução gerando a espécie $\text{HOCl}^{\bullet-}$ que, em meio ácido, gera radicais Cl^{\bullet} (Equações 33 - 36):



Esses fatos podem explicar a redução acentuada da taxa de remoção de TOC após aproximadamente 15-20 minutos observa nos experimentos com PCF, o mesmo não ocorrendo no caso do 2,4-DCF, em que a descloração do poluente produz menor quantidade de íons Cl^- em solução.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho mostra a viabilidade da aplicação do processo oxidativo avançado foto-Fenton para o tratamento de matrizes aquosas contaminadas com clorofenóis, no domínio das condições experimentais estudadas. O planejamento sistemático Dohelert permitiu avaliar diferentes condições experimentais para degradar estes poluentes.

As análises estatísticas dos resultados da degradação do 2,4-diclorofenol apontam para a maior influência da concentração de H_2O_2 e do TOC inicial sobre as respostas estudadas. A partir dos modelos de superfície de resposta obtidos foi possível a determinação de condições ótimas experimentais para maximizar cada uma das respostas, obtendo-se assim uma remoção de 99,2% de TOC, nas condições de $\text{TOC}_0=410,4 \text{ mgC L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=191,1\text{mM}$; $[\text{Fe(II)}]=1,4 \text{ mM}$ e potência de lâmpada de 250 W. A maior taxa máxima de remoção de TOC também foi obtida nessas condições, sendo de $50 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Entretanto, a máxima remoção de TOC obtida foi de 494 mgC L^{-1} nas condições de $\text{TOC}_0=568,8\text{mgC L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=191,1 \text{ mM}$; $[\text{Fe(II)}]=0,7 \text{ mM}$ e potência de lâmpada de 250 W.

No caso do pentaclorofenol a variável de maior influência nas respostas foi o TOC_0 , o qual determinou a rápida degradação inicial, obtendo-se em alguns casos, remoções de aproximadamente 60% do TOC_0 por volta dos 15 minutos, atingindo remoções finais de TOC em torno de 80 a 90%. A influência das outras variáveis não pôde ser mais bem avaliada, pois o efeito do TOC_0 é muito maior, comparado aos efeitos do peróxido de hidrogênio, do Fe(II) e da potência da lâmpada. Observaram-se baixas remoções porcentuais quando o TOC_0 utilizado foi baixo, sendo as taxas máximas de remoção também baixas. Efeito contrário é observado quando concentrações maiores do poluente são utilizadas nos experimentos, o que sugere que a degradação dos clorofenóis se torna mais rápida com o aumento do número de átomos de cloro no anel aromático.

A mineralização do poluente foi observada nos experimentos com 2,4-diclorofenol, porém não nos experimentos com pentaclorofenol. No caso deste, mesmo que a degradação inicial tenha sido muito mais rápida, após aproximadamente 30 minutos de reação a taxa de remoção de TOC diminuiu,

ficando praticamente constante ao longo dos últimos 15 minutos do tratamento. O aumento de íons cloreto na solução ao longo do tratamento pode ser o responsável desta mudança da cinética de degradação no caso do PCF, assim como também a sua possível complexação com o Fe(II) presente no meio reacional. Contudo, seria interessante realizar bioensaios de toxicidade para diferentes tempos de reação no caso do pentaclorofenol, bem como monitorar a formação de cloretos ao longo do tempo. O tempo da reação fotoquímica poderia também ser otimizado assim como a escolha das proporções $H_2O_2:Fe(II)$, para estudar mais detalhadamente a influência destas variáveis sobre a degradação do PCF.

Os efeitos do TOC_0 e da concentração de peróxido estiveram em concordância com o comportamento esperado, mas revelaram importantes interações que podem ser associados a efeitos sequestradores quando utilizadas altas concentrações de H_2O_2 e baixas concentrações iniciais de contaminante. As particularidades das reações redox envolvidas no ciclo fotocatalítico do processo foto-Fenton podem explicar a menor influência da concentração de Fe(II) observada. Adicionalmente, para as três potências de lâmpada utilizadas, as características do campo de radiação no reator fotoquímico e o pequeno volume irradiado resultam em condições tais que a taxa de absorção de fótons parece não limitar o processo, o que pode explicar a influência menos importante da potência, como observado neste trabalho.

As medidas de oxigênio dissolvido em função do tempo podem indicar excesso de peróxido no meio. Em particular, é importante manter a solução aquosa saturada com oxigênio dissolvido para manter o mecanismo de oxidação em cadeia pelo qual os radicais peroxila (RO_2^{\cdot}) são gerados e degradados, levando à possível mineralização dos compostos orgânicos. Em outras palavras, o perfil de OD constitui um indicativo interessante do progresso da oxidação.

Os resultados apresentados, com altas remoções alcançadas em curtos espaços de tempo (30 minutos) possibilitam o emprego dos processos oxidativos avançados como pré-tratamento de efluentes industriais, proporcionando a opção de uma posterior integração com processos biológicos, desde que os POAs preparem um meio mais favorável à ação microbiana, diminuindo assim os custos relacionados à energia e material em escala industrial. Nesse sentido, aliados à medidas de toxicidades sistemáticas, ensaios microbiológicos, como a análise de

demanda bioquímica de oxigênio (DBO) em função do tempo, devem ser realizados a fim de verificar o tempo ideal de processamento foto-Fenton tendo em vista integração entre processos. Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que esse tempo ótimo deve ser diferente para os poluentes estudados, dada a importância da presença de cloretos em solução frente ao andamento da remoção de TOC e formação de subprodutos clorados.

REFERÊNCIAS

ABE, K.; TANAKA, K. **Fe³⁺ and UV-enhanced ozonization of chlorophenolic compounds in aqueous medium.** Chemosph., 1997. 35 v. 12 n., 2837 p.

ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R. **Ozonation of p-chlorophenol in aqueous solution.** J. Hazard. Mat., 1999. 69 v., 303 p.

ALFANO, O. M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A. E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. **Photocatalysis in water environments using artificial and solar light.** Cat. Today, 2000. 58 v., 2 n., 199 p.

ANNACHHATRE, A. P.; GHEEWALA, S. H. **Biodegradation of chlorinated phenolic compounds.** Biotechnol. Adv., 1996. 14 v., 35 p.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act (CERCLA) priority list of hazardous substances.** Available from: <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/05list.html>, 2005.

BAUER, R.; FALLMANN, H. **The photo-Fenton oxidation - A cheap and efficient wastewater treatment method.** Res. Chem. Intermediat., 1997. 23 v., 341 p.

BAUER, R.; WALDNER, G.; FALLMANN, H.; HAGER, S.; KLARE, M.; KRUTZLER, T.; MALATO, S.; MALETZKY, P. **The photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment-novel developments.** Cat. Today, 1999. 53 v., 131 p.

BAYARRI, B.; GONZÁLEZ, O.; MALDONADO, M.I; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. **Comparative study of 2,4-dichlorophenol degradation with different advanced oxidation processes.** J. Solar Energy Eng., 2007. 129 v., 60 p.

BRAUN, A.M.; JAKOB, L.; OLIVEIROS, E.; NASCIMENTO C.A.O. **Up – scaling in photochemical reactions.** VOLMAND, D.; HAMMOND, G.S.; NECKERS D.C. (Eds.) Adv. Photochem., 1993. 18 v., 235 p.

BRAUN, A.M.; MAURETTE, M.T.; OLIVEIROS, E. **Photochemical technology.** Jhon Wiley & Sons, New York, 1991.

BENITEZ, F.J.; BELTRAN-HEREDIA, J.; ACERO, J.L.; RUBIO, F.J. **Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes.** Chemosph., 2000. 41 v., 1271 p.

BENITEZ, F.J.; BELTRAN-HEREDIA, J.; ACERO, J.L.; RUBIO, F.J. **Oxidation of several chlorophenolic derivatives by UV irradiation and hydroxyl radicals.** Chem. Tech. Biotech., 2001. 76 v., 312 p.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. **Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability.** Wat. Res., 2001. 35 v., 4 n., 1047 p.

CHENG, S.F.; WU, S.C. **Feasibility of using metals to remediate water containing TCE.** Chemosph., 2001. 43 v., 1023 p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.**

Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>
acesso em: 18 jul. 2008.

CROSBY, D.G.; BEYNON, K.I.; GREVE, P.A.; KORTE, F.; STILL, G.G.; VONK, J.W. **Environmental chemistry of pentachlorophenol.** Pure Appl. Chem., 1981. 53 v., 1051 p.

CZAPLICKA, M., **Sources and transformation of Chlorophenols in the natural environment.** Sci. Tot. Environ., 2004. 322 v., 21 p.

DAVIS, A.P.; HUANG, C.P. **The removal of substituted phenols by a photocatalytic oxidation process with cadmium sulfide.** Wat. Res., 1990. 24 v., 543 p.

DE LAAT, J.; GALLARD, H.; ANCELIN, S.; LEGUBE, B. **Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂.** Chemosph., 1999. 39 v., 15 n., 2693 p.

ENGWALL, M.A.; PIGNATELLO, J.J.; GRASSO, D. **Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction.** Wat. Res., 1999. 33 v., 5 n., 1151 p.

ESPLUGAS, S.; YUE, P.L.; PERVEZ, M.I. **Degradation of 4-chlorophenol by photocatalytic oxidation.** Wat. Res., 1994. 28 v., 1323 p.

ESSAM, T.; AMIN, M.A.; TAYEB, E. O.; MATTIASSON, B.; GUIEYSSE, B. **Solar-based detoxification of phenol and p-nitrophenol by sequential TiO₂ photocatalysis and photosynthetically aerated biological treatment.** *Wat. Res.*, 2007. 41 v., 1697 p.

GIMENO, O.; CARBAJO, M.; BELTRÁN, F.J.; RIVAS, J. **Phenol and substituted phenols AOPs remediation.** *J. Hazard. Mat.*, 2005. B119, 99 p.

GÖB, S. **Optimierung und modellierung der photochemisch beschleunigten Fenton-reaktion.** Fulda: Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe, 2001. 88 p.

GOI, A.; TRAPIDO M. **Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study.** *Chemosph.*, 2002. 46 v., 913 p.

GUNLAZUARDI, J.; LINDU, W.A. **Photocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution employing immobilized TiO₂ supported on titanium metal.** *J. Photochem. Photobiol. A; Chem.*, 2005. 173 v., 51 p.

HARNLY, M.E.; PETREAS, M.E.; FLATTERY, J.; GOLDMAN, L.R. **Polychlorinated dibenzo-p-dioxyn and polychlorinated dibenzofuran contamination in soil and home-produced chicken eggs near pentachlorophenol sources.** *Environ. Sci. Technol.*, 2000. 34 v., 1143 p.

INCE, N. H. **Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation.** *Wat.Res.*, 1999. 33 v., 4 n., 1080 p.

KANG, Y. W.; HWANG, K. Y. **Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process.** *Water Res.*, 2000. 34 v., 2786 p.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. **The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol.** *Chemosph.*, 2004. 55 v., 1235 p.

KIM, S.M.; GEISSEN, S.U.; VOGELPOHL, A. **Landfill leachate treatment by a photoassisted fenton reaction.** *Water Sci. Tech.*, 1997. 35 v., 4n., 239 p.

KIM, S.M.; VOGELPOHL, A. **Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton-process.** *Chem. Eng. Tech.*, 1998. 21 v., 2 n., 187 p.

KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V. **Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (CI)**. *Env. Sci. Tech.*, 2000. 34 v., 2162 p.

LANGFORD, C.H.; CAREY, J.H. **The charge transfer photochemistry of the hexaaquoiron(III) ion, the chloropentaaquoiron(III) ion, and the mu-dihydroxo dimer explored with *tert*-butyl alcohol scavenging**. *Can. J. Chem.*, 1975. 53 v., 2430 p.

LEI, L.; HU, X.; YUE, P.L.; BOSSMANN, S.H.; GÖB, S.; BRAUN, A.M. **Oxidative degradation of polyvinyl alcohol by the photochemically enhanced Fenton reaction**. *J. Photochem. Photobio.*, 1998. 116 v., 159 p.

LU MING-CHUN; CHEN JONG-NAN; CHANG CHEU-PING. **Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorvos insecticide with Fenton's reagent**. *Chemosph.*, 1997. 35 v., 10 n., 2285 p.

MACHULEK, J. A. **Estudos mecanísticos da origem da inibição da reação fotofenton por íons cloreto**. São Paulo, 2007. Tese (Doutorado) 105p., Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

MARK H. F.; OTHMER D.F.; OVERBERGER C.G.; SEABURG G.T.; KIRK-OTHMER, **Encyclopedia of Chemical Technology**. 4th ed., Wiley-Interscience Publication, New York, USA, 1992.

MOMANI, F.A.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. **A comparative study of the advanced oxidation of 2,4-dichlorophenol**. *J. Hazard. Mat.*, 2004. B107, 123 p.

NEUMANN, M.G.; QUINA, F.H. **A fotoquímica no Brasil**. *Quim. Nova*, 2002. 25 v., 1 n.

NEYENS, E.; BAENYENS, J. **A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique**. *J. Hazard. Mater.*, 2003. B98, 33 p.

NOGUEIRA, R.F.P.; GUIMARAES, J.R. **Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system**. *Wat. Res.*, 2000. 34 v., 3 n., 895 p.

NOGUEIRA, R.F.P.; MODÉ, D.F. **Photodegradation of phenol and chlorophenols by photofenton process mediated by ferrioxalate**. *Eclet. Quím.*, 2002. 27 v., 169 p.

OLIVEROS, E.; LEGRINI, O.; HOHL, M.; MÜLLER, T.; BRAUN, A.M. **Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction**. *Chem. Eng. Proc.*, 1997. 36 v., 397 p.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical purification of water and air**. 1st ed. Wiley-VCH, Germany, 2003.

PARSONS, S. **Advanced oxidation processes for water treatment**. 2nd ed. UK, 2005.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M.A.; GIMÉNEZ, J.; ESPUGLAS, S. **Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review**. *Appl. Cat., B*, 2004. 47 v., 219 p.

PÉREZ-MOYA, M.; GRAELLS, M.; DEL VALLE, L.J.; CENTELLES, E.; MANSILLA, H.D. **Fenton and photo-Fenton degradation of 2-chlorophenol: multivariate analysis and toxicity monitoring**. *Catal. Today*, 2007. 124 v., 163 p.

PETRIER, C.; MICOLLE, M.; MERLIN, G.; LUCHE, J.L.; REVERDY, G. **Characteristics of pentachlorophenate degradation in aqueous solution by means of ultrasound**. *Environ. Sci. Technol.*, 1992. 26 v., 8 n., 1639 p.

PFOERTNER, K.H. **Practical photochemistry: Scale-up**, in: COYLE, J. D. (Ed), **Photochemistry in organic synthesis**, Chap. 13, The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London, 1986.

PIGNATELLO, J.J. **Dark and photo-assisted Fe³⁺ - catalysed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide over Cu and Fe containing catalysts**. *Catal. Today*, 1992. 75 v., 219 p.

POULOPOULOS, S.G.; NIKOLAKI, M.; KARAMPETSOS, D.; PHILIPPOULOS, C.J. **Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction**. *J. Hazard. Mat.*, 2008. 153 v., 582 p.

RUPERT, G.; BAUER, R.; HEISLER, G. **The photo-Fenton reaction - An effective photochemical wastewater treatment process**. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1993. 73 v., 75 p.

SPINKS, J.W.T.; WOODS, R.J. **An introduction to radiation chemistry**, 3rd ed. Jhon Wiley & Sons: Nova York, 1990.

TEIXEIRA, A.C.S.C.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C.A.O. **Photo-Fenton remediation of wastewaters containing silicones: experimental study and neural network modeling**. Chem. Eng. Technol., 2004, 27 v., 7 n., 800 p.

TIBURTIUS, E.R.L.; PERALTA-ZAMORA, P. **Contaminação de águas por BTX e processos utilizados na remediação de sítios contaminados**. Quim. Nova, 2004. 27 v., 441 p.

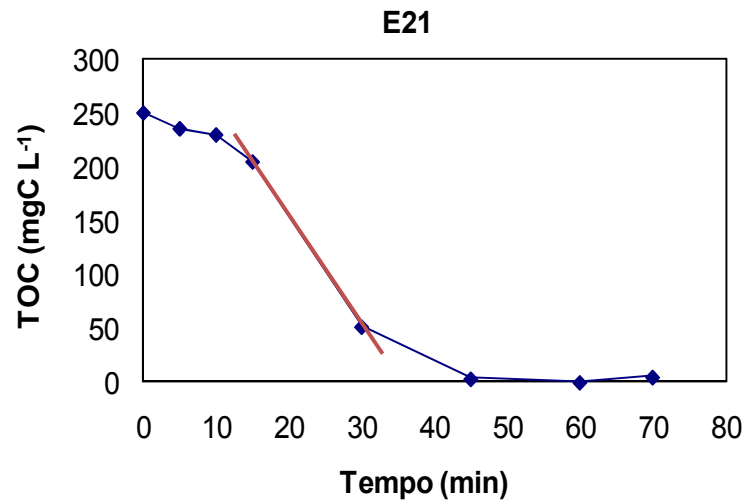
TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H.D.; PERAL, J. **Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents**. Chemosph., 2003. 53 v., 1211 p.

VEIGA, L.F.; VITAL, N. **Teste de toxicidade aguda com o microcrustáceo *Artemia* sp.** Capítulo X. Editora Artes Gráficas e Indústria Ltda., São Paulo, 2002.

ZENG, L.; MCKINLEY, J.W. **Degradation of pentachlorophenol in aqueous solution by audible-frequency sonolytic ozonation**. J. Hazard. Mat. B, 2006. 135 v., 218 p.

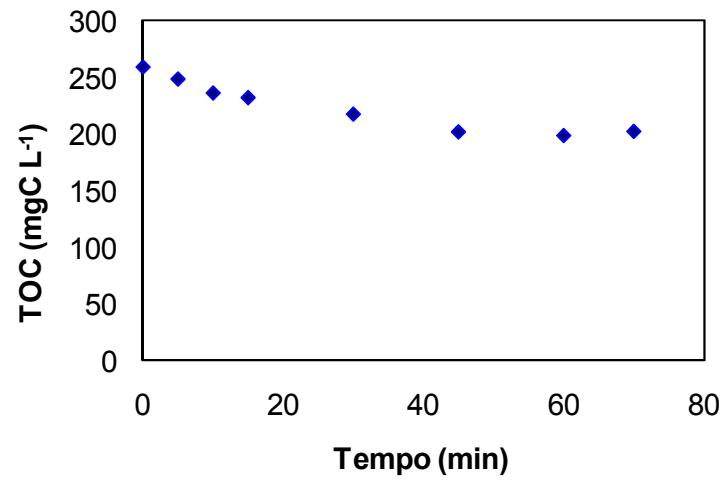
ANEXO 1

Exemplo do cálculo da taxa máxima de remoção de TOC (Y_3)



ANEXO 2

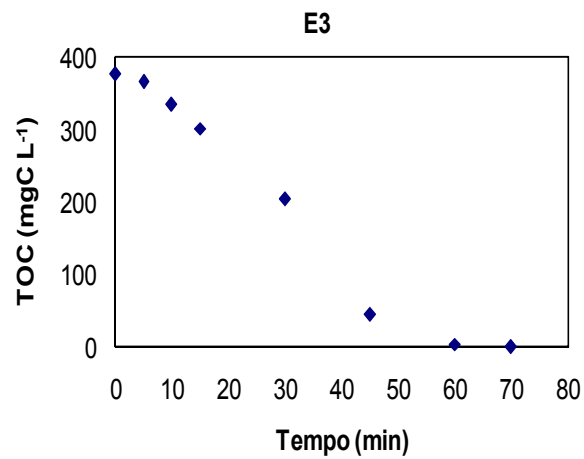
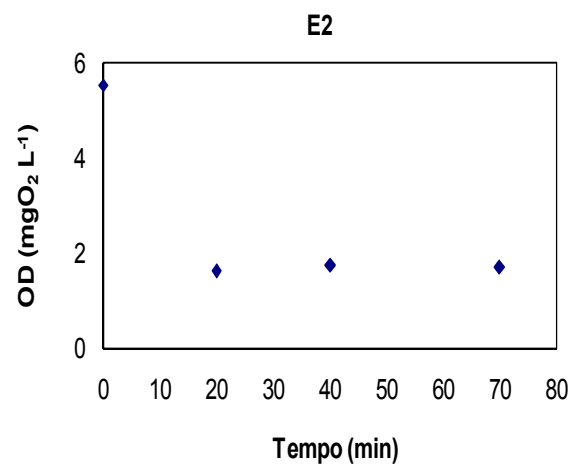
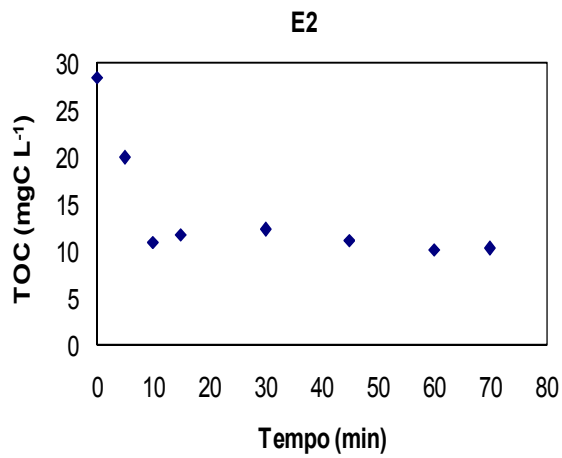
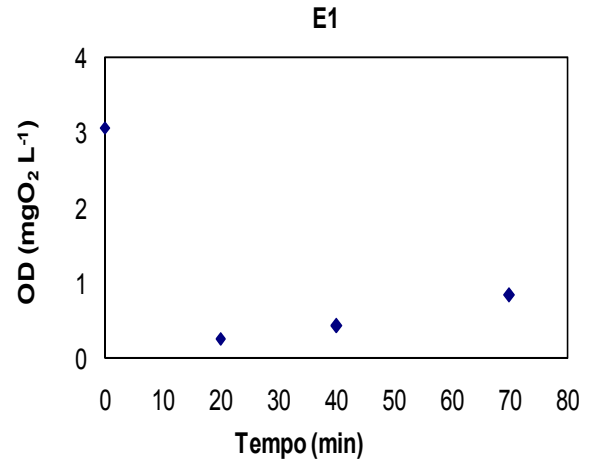
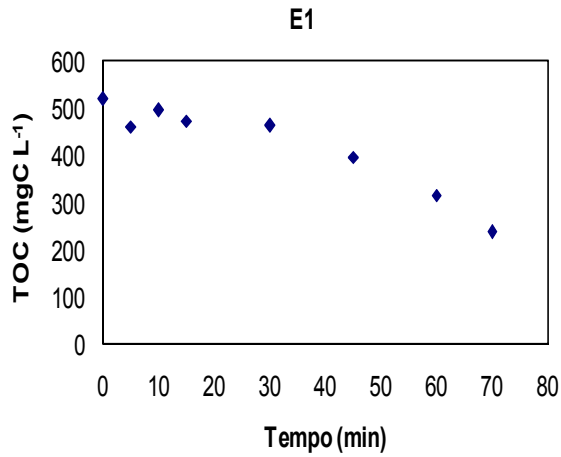
Varição de TOC em função do tempo de reação para o experimento Fenton

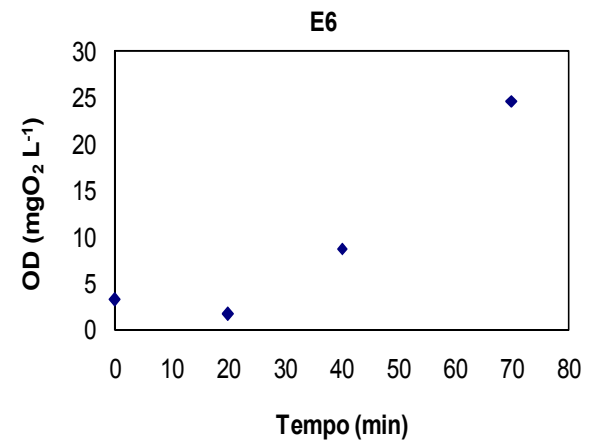
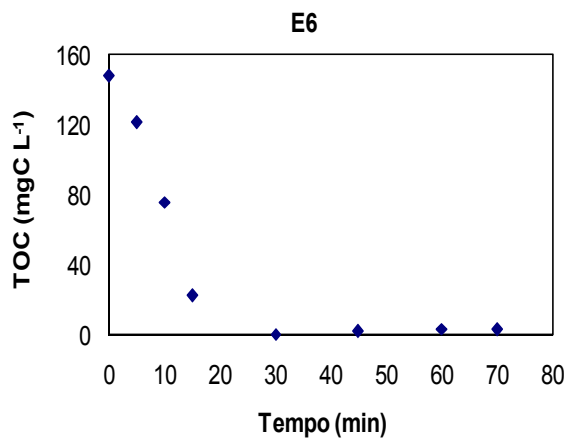
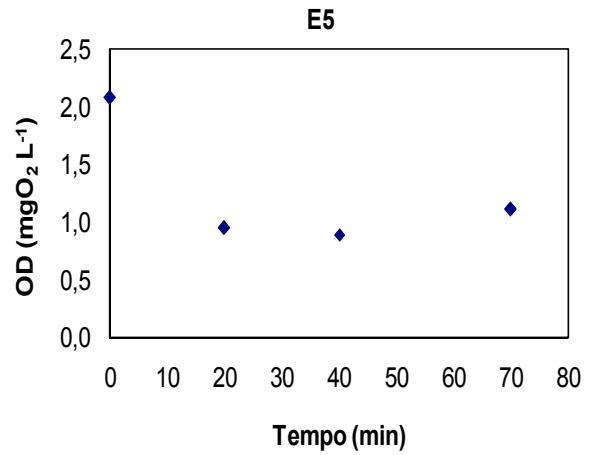
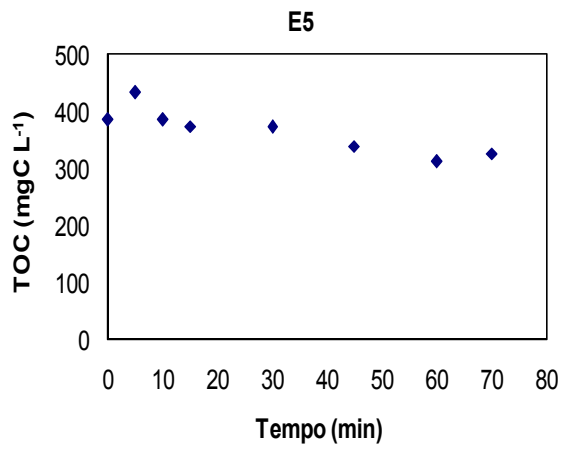
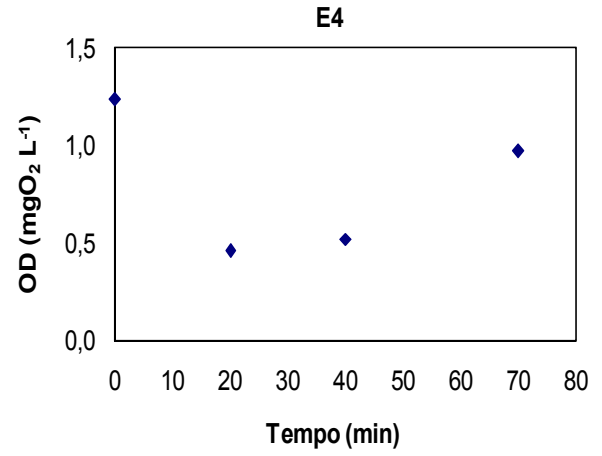
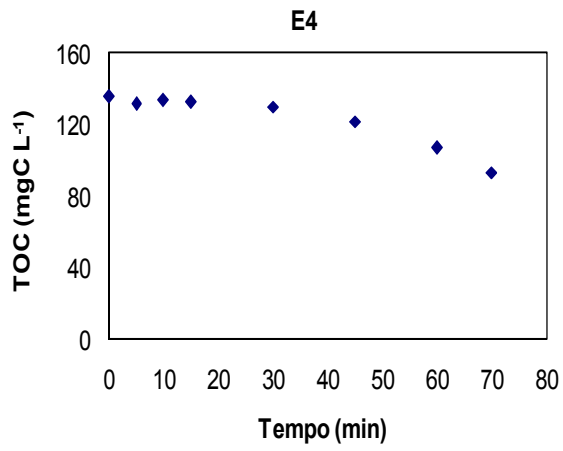


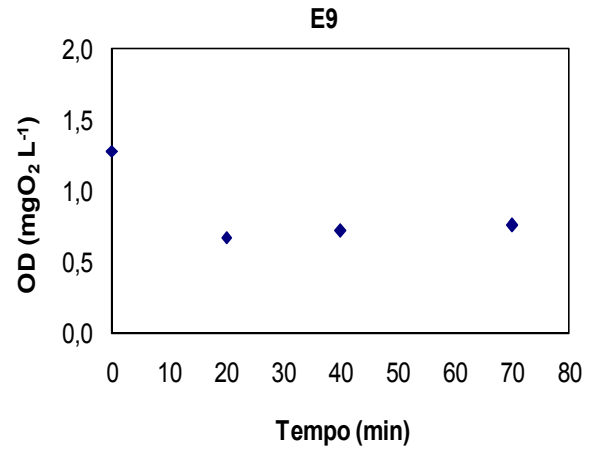
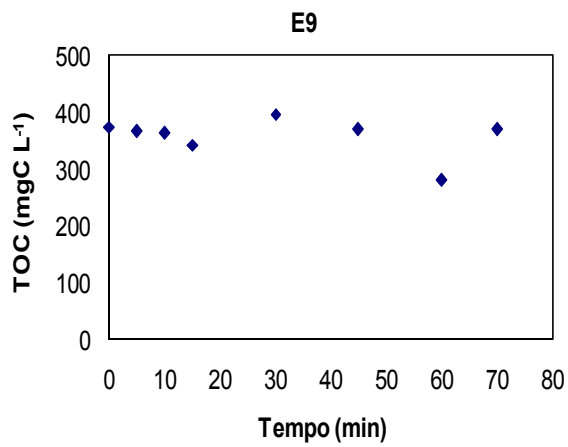
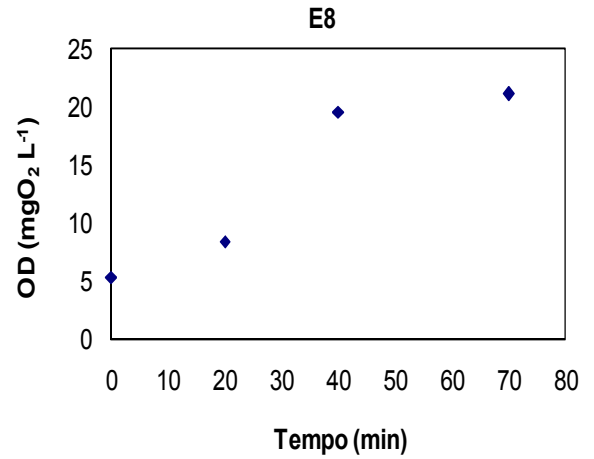
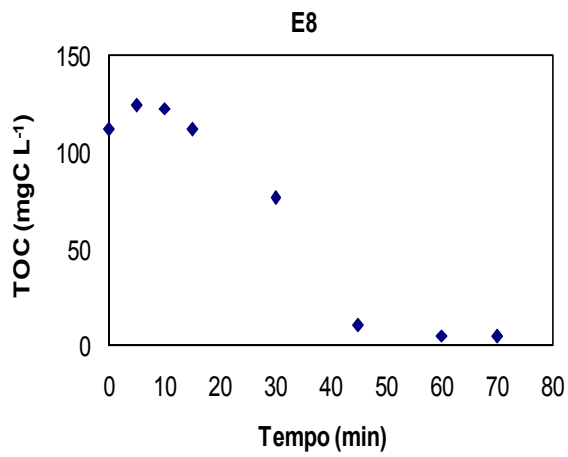
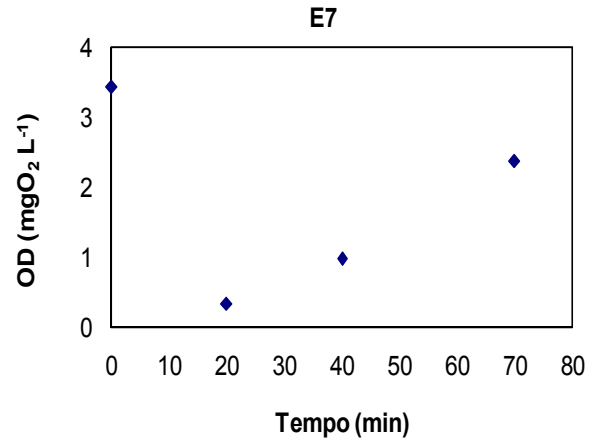
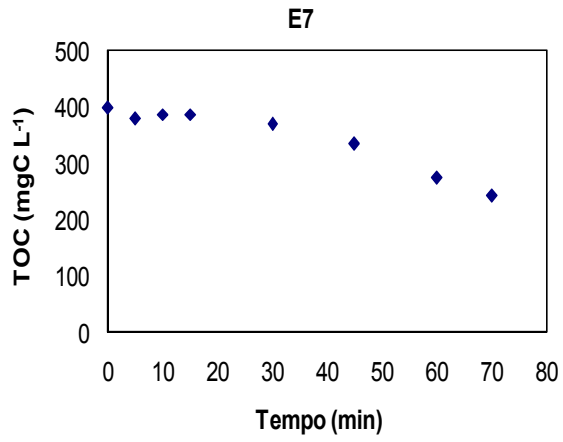
ANEXO 3

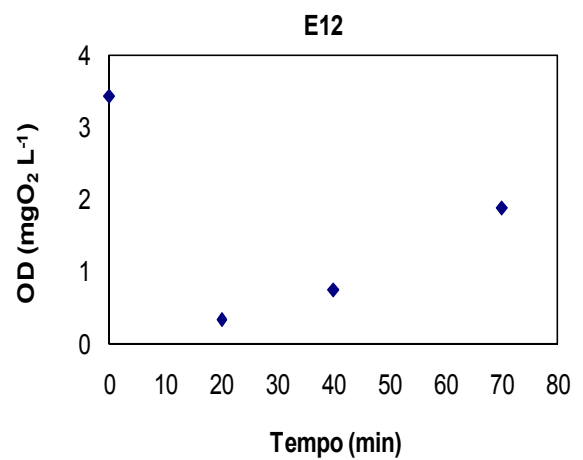
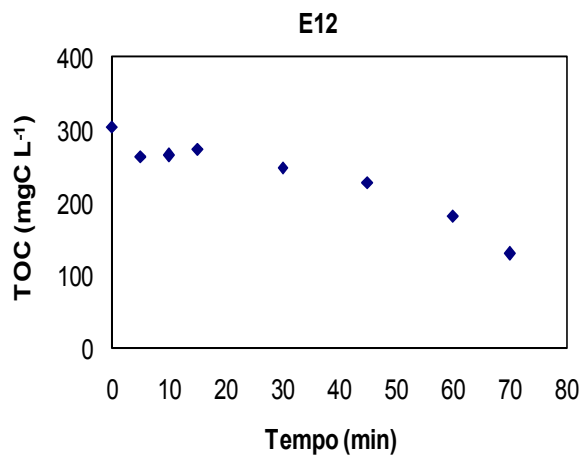
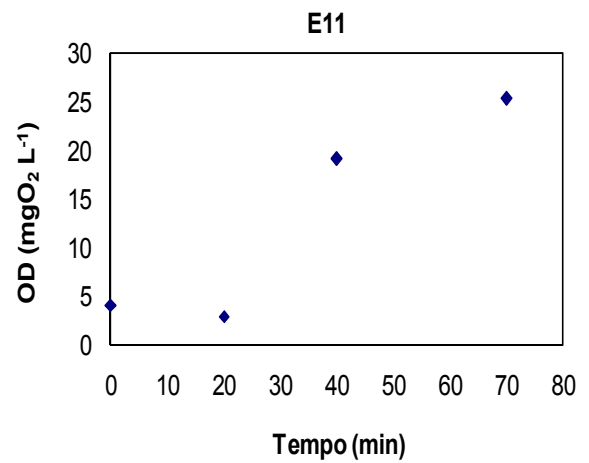
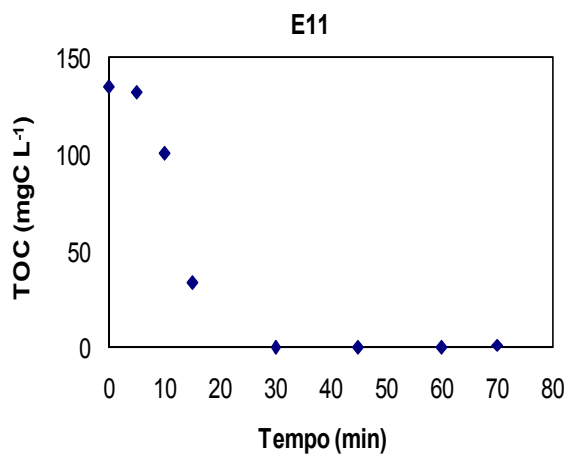
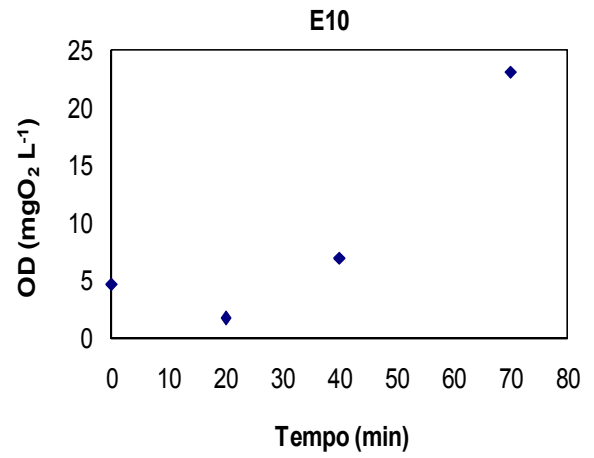
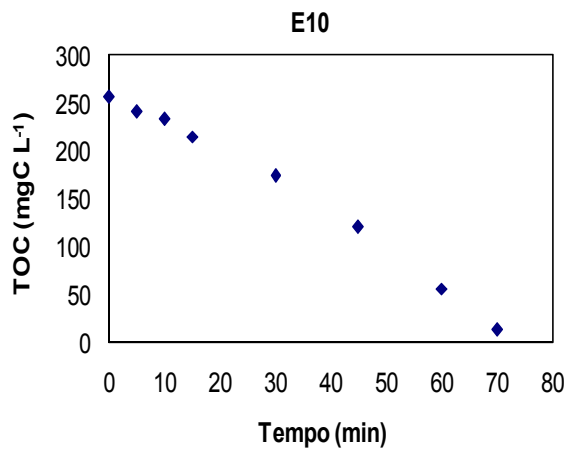
Experimentos com 2,4 – Diclorofenol

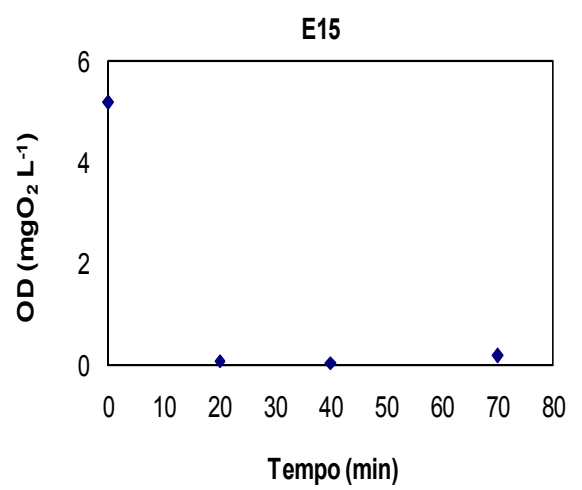
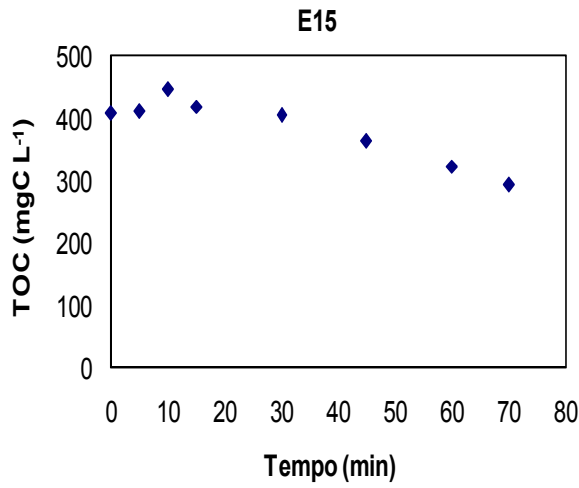
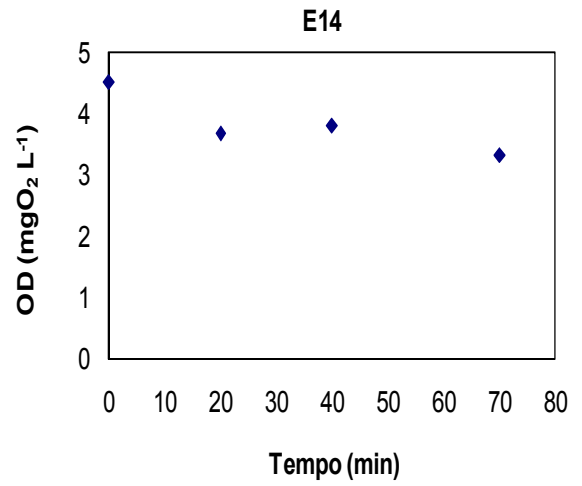
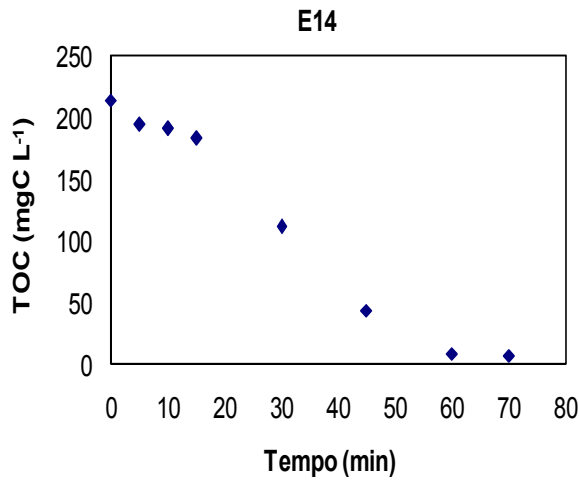
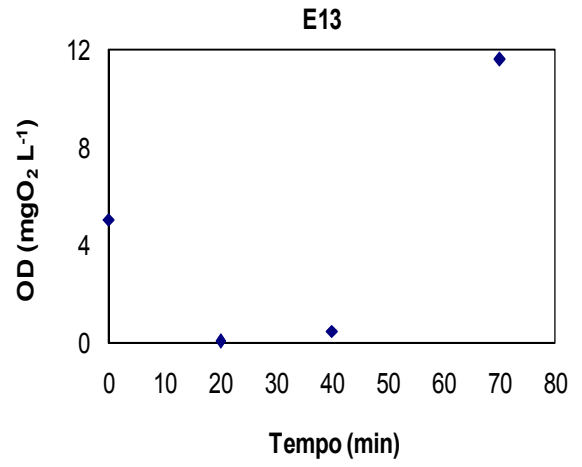
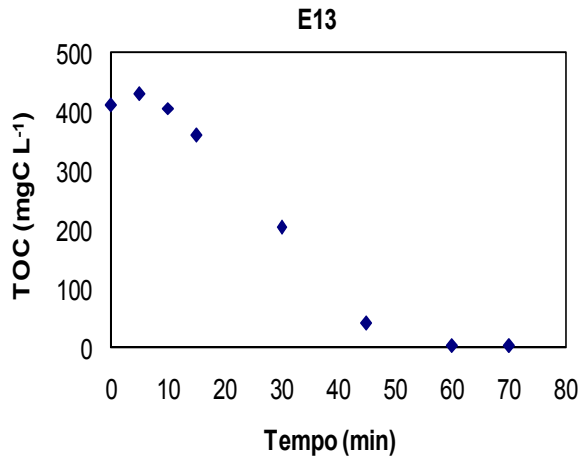
(No experimento E3 a medida de OD não foi feita por indisponibilidade do aparelho)

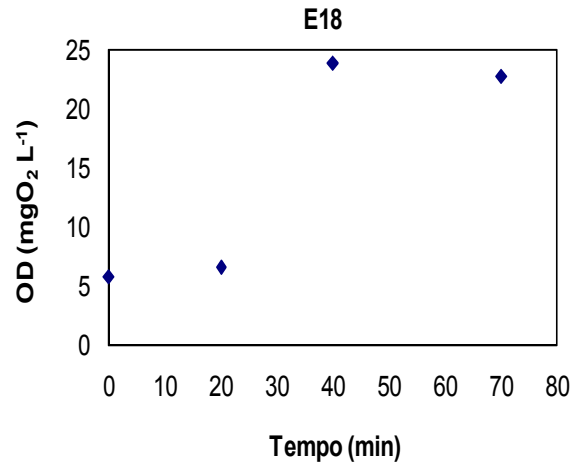
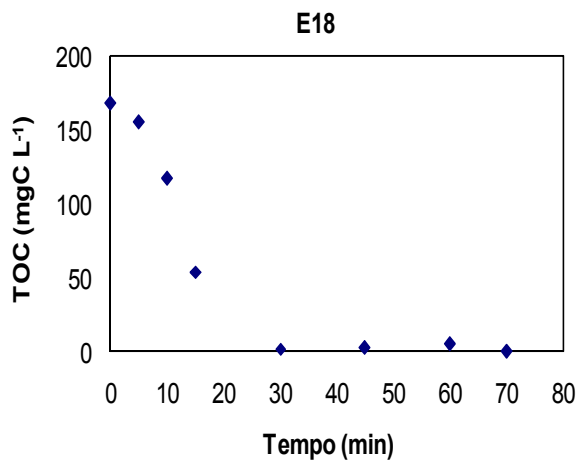
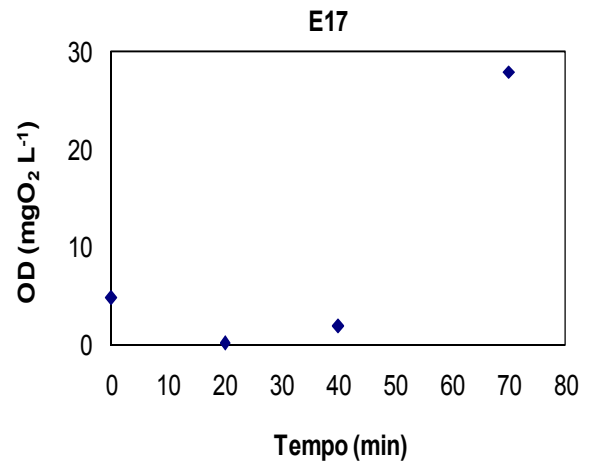
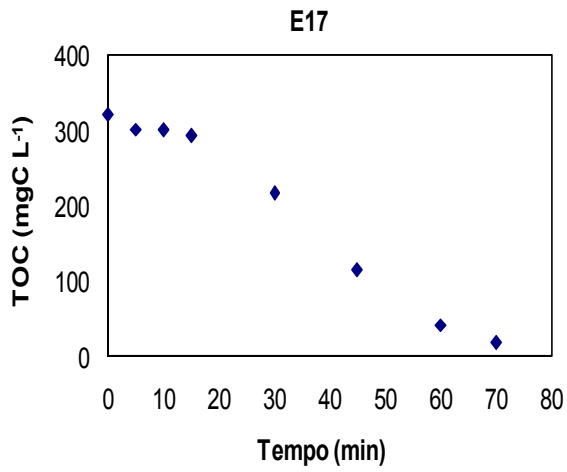
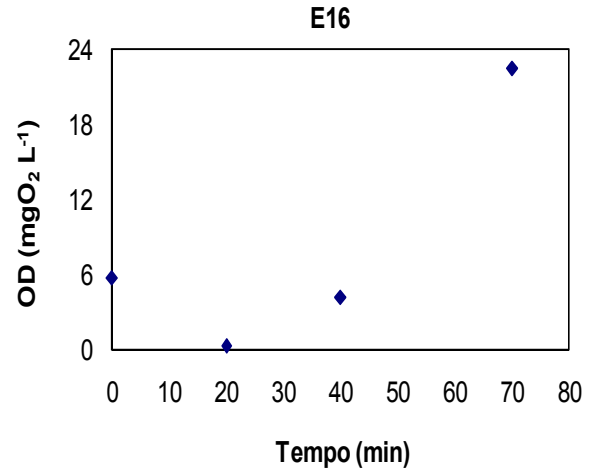
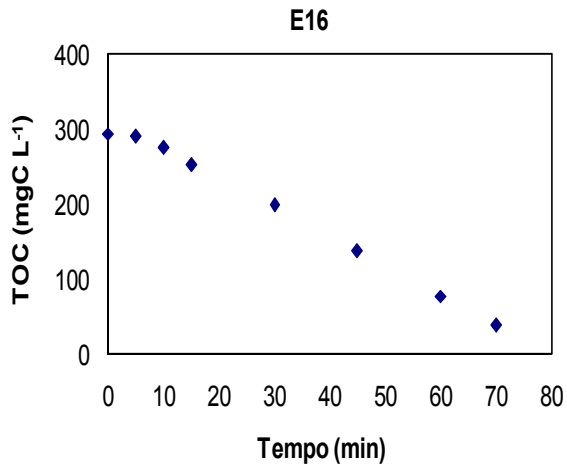


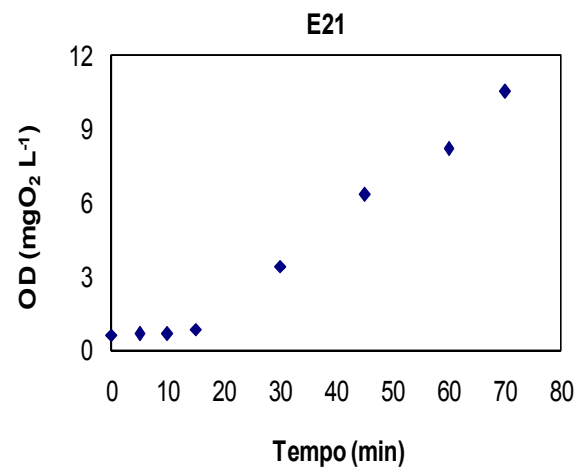
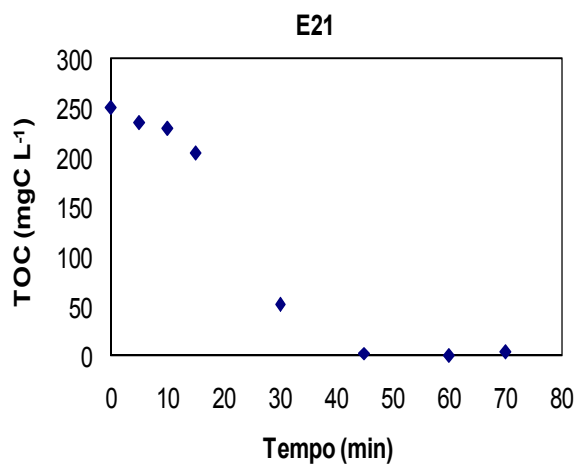
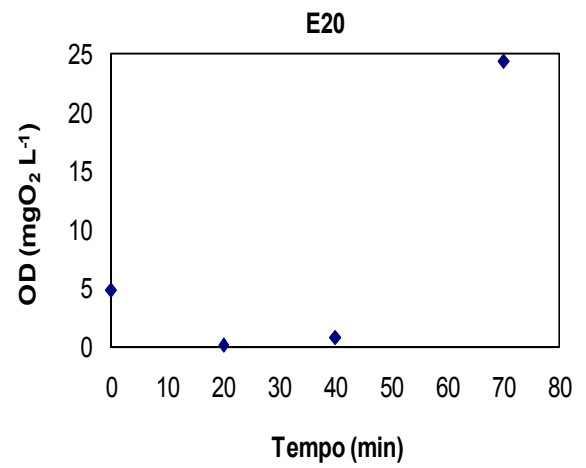
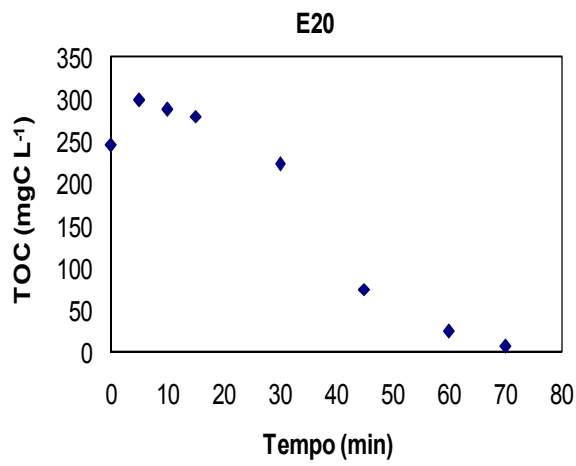
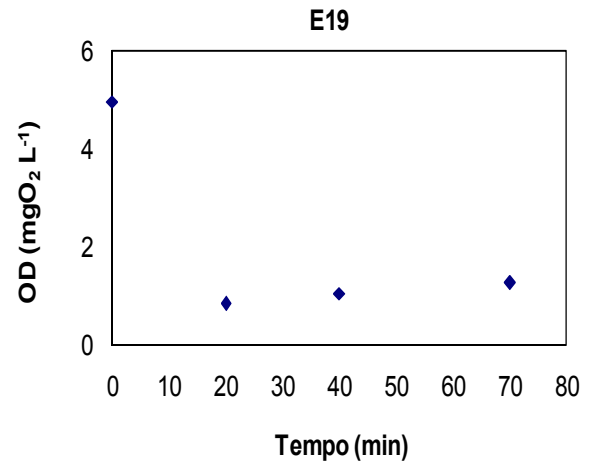
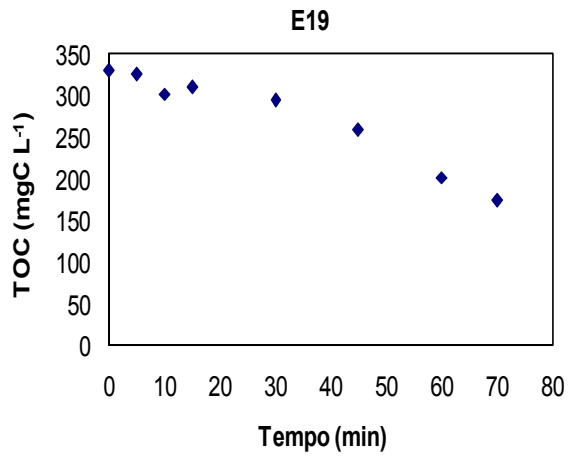


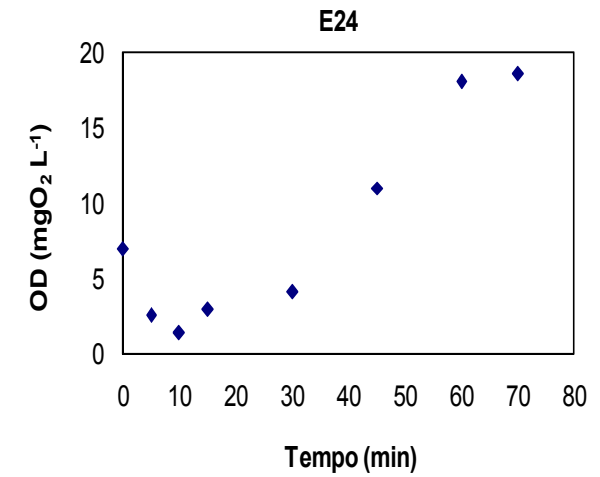
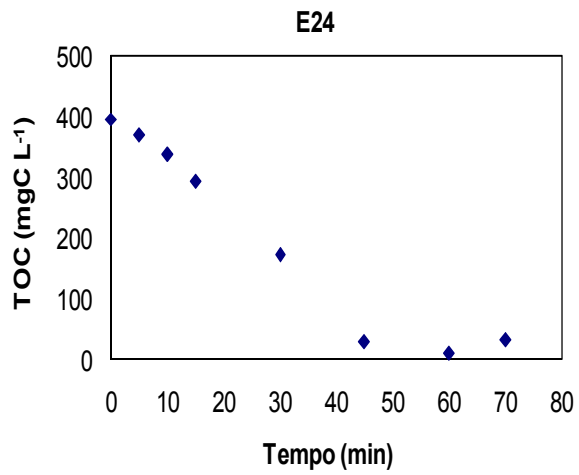
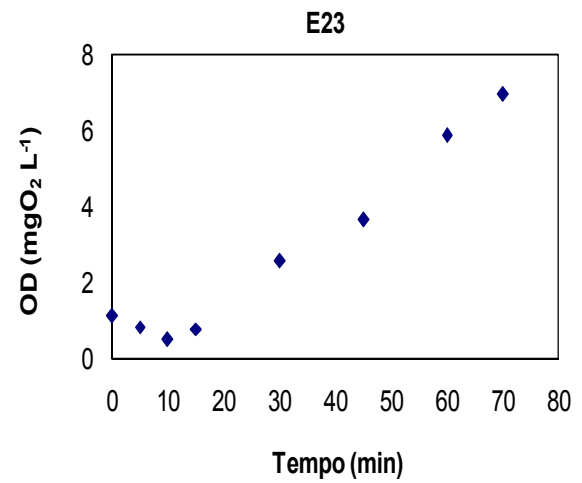
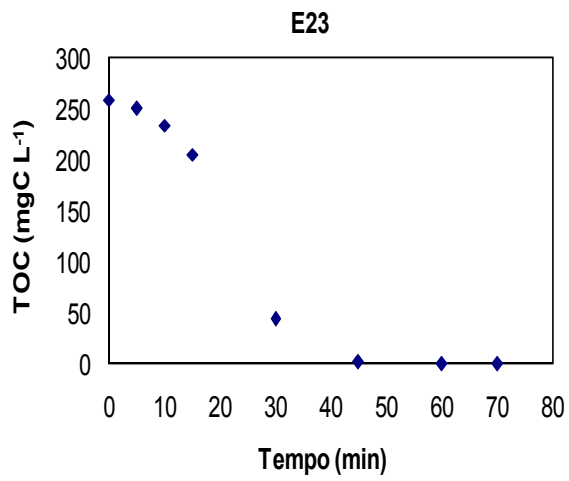
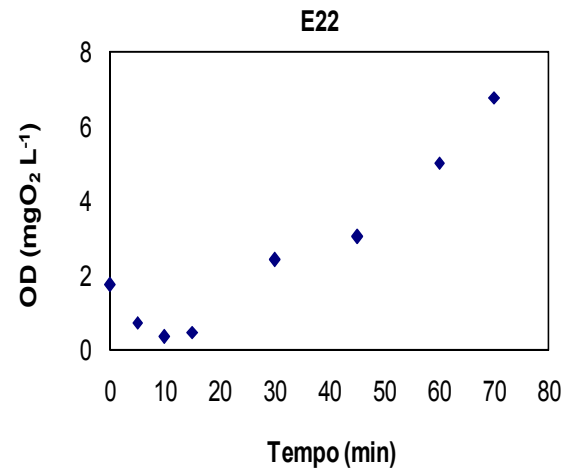
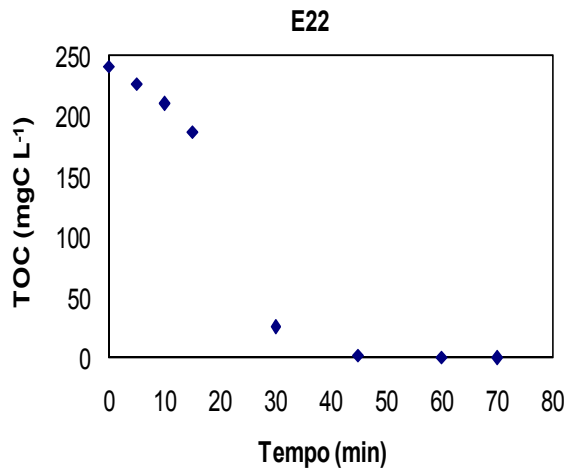


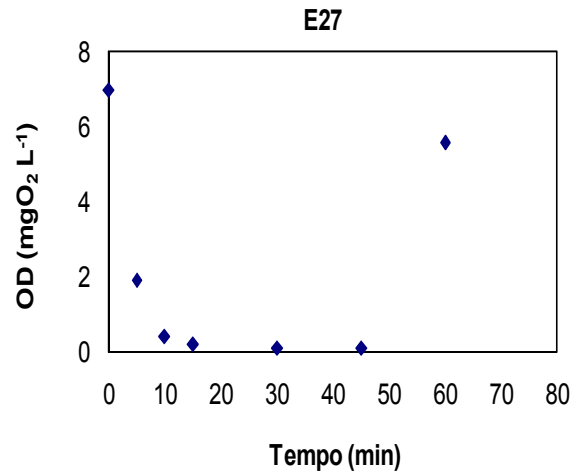
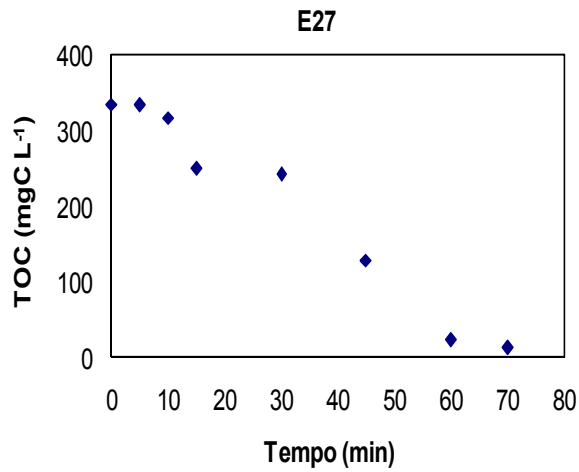
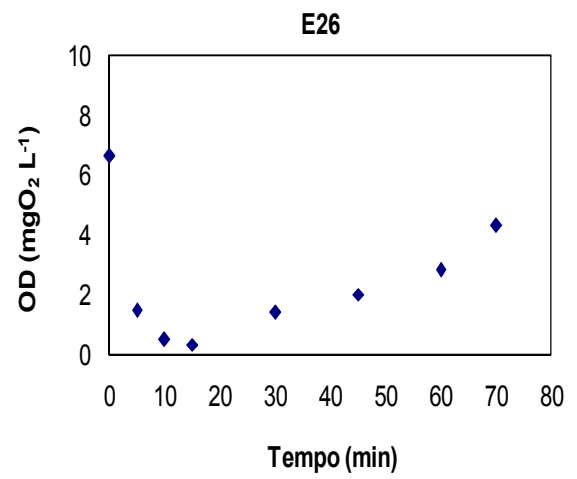
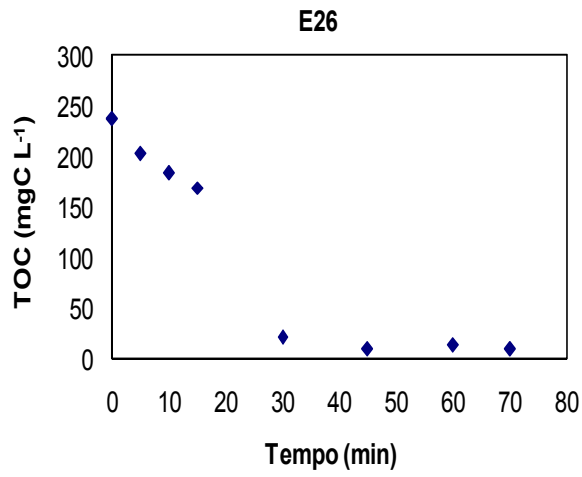
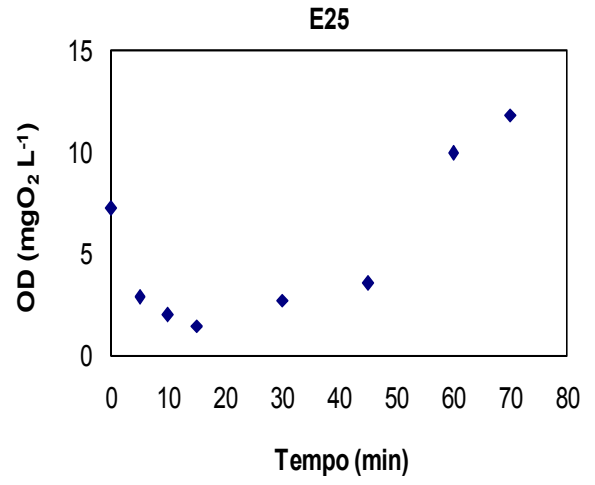
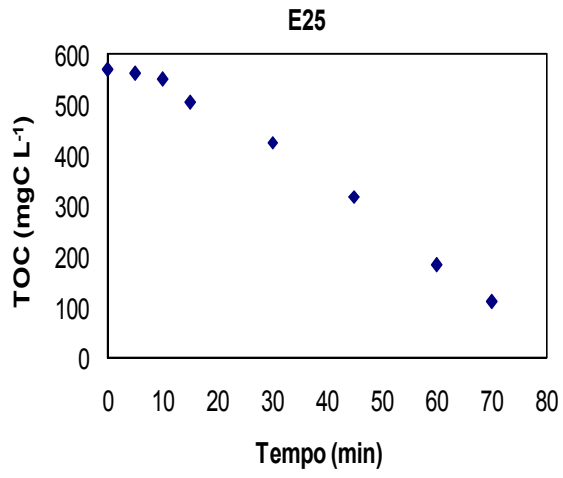


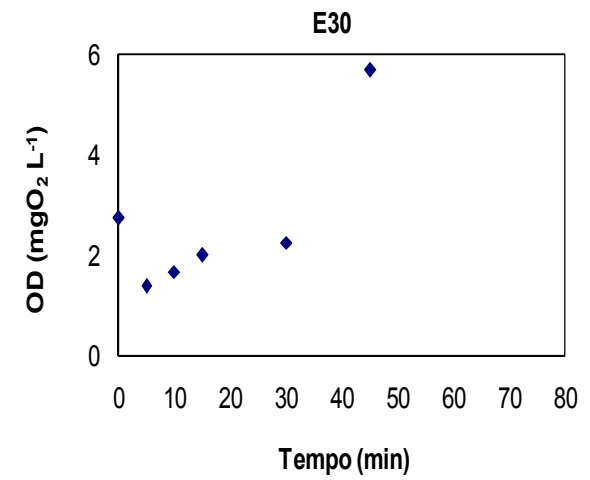
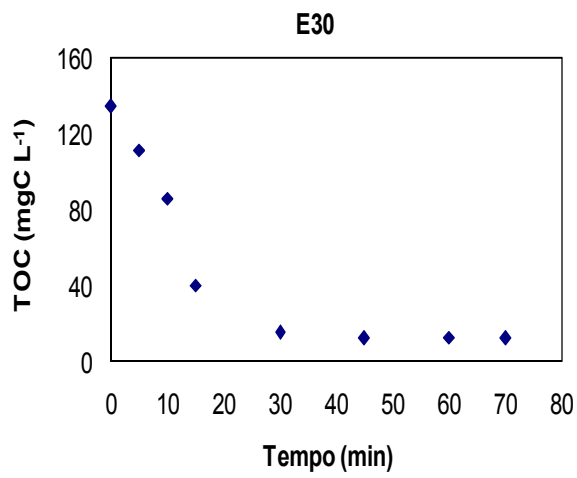
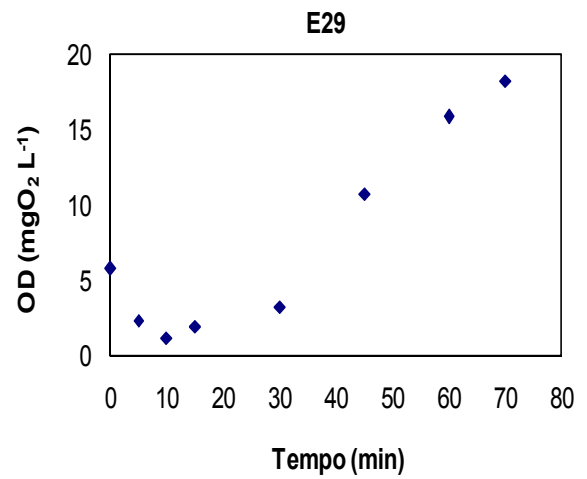
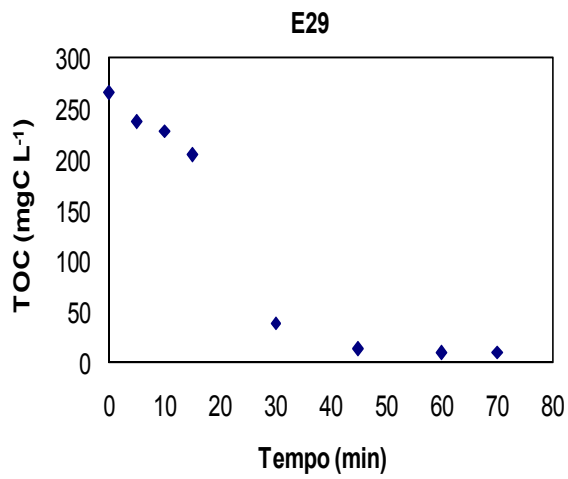
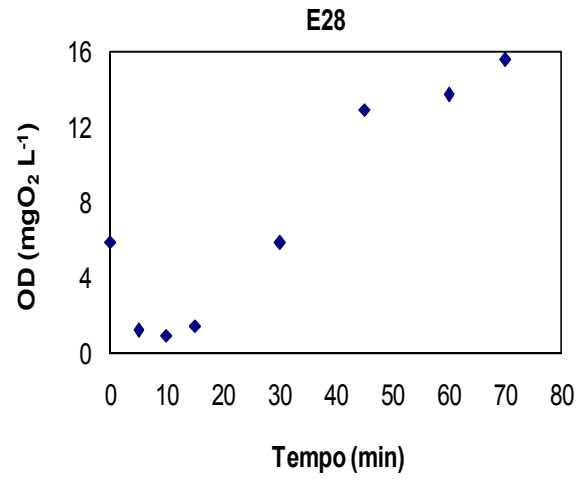
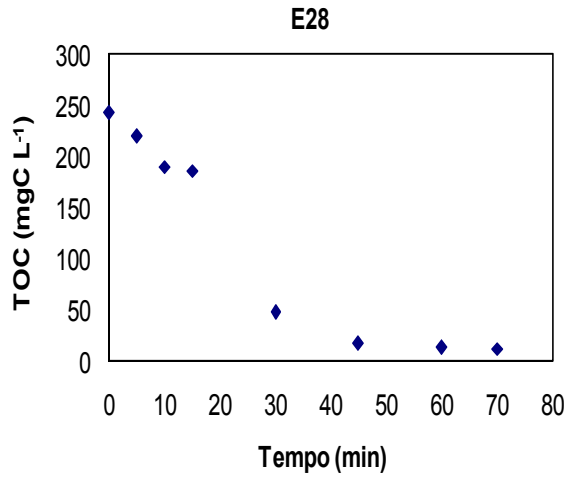


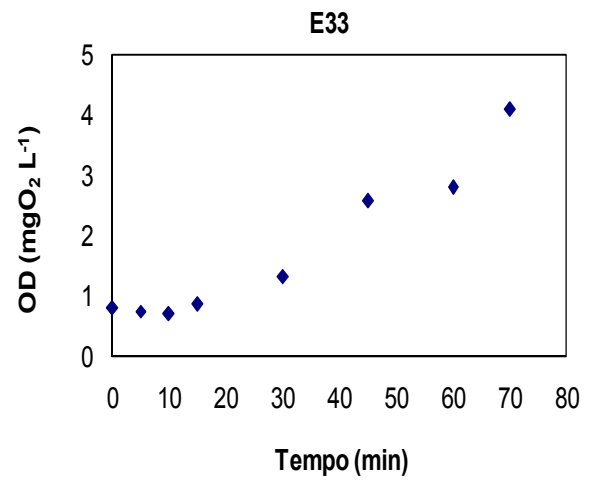
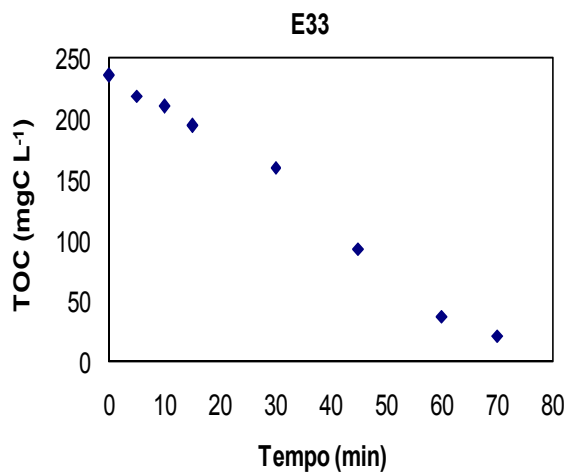
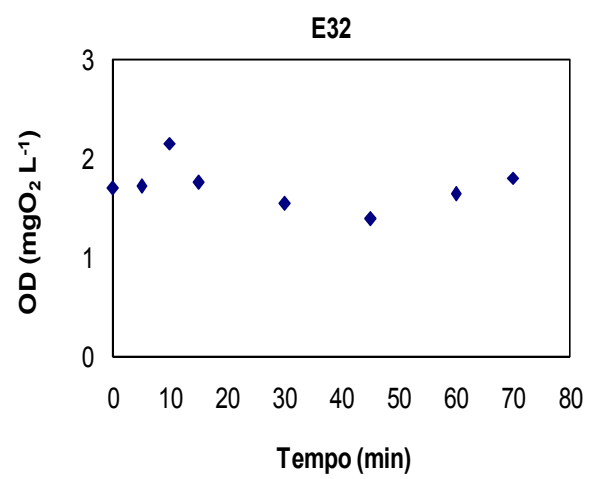
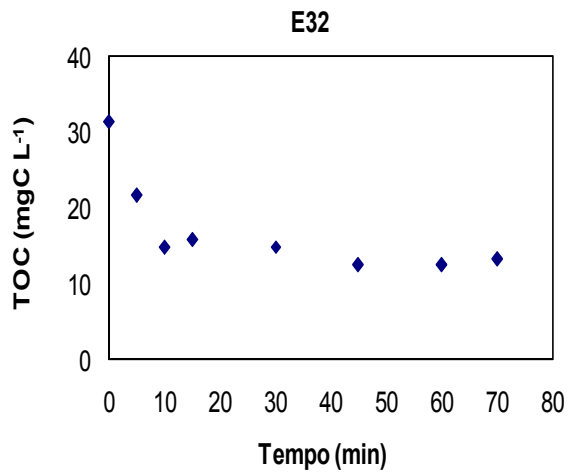
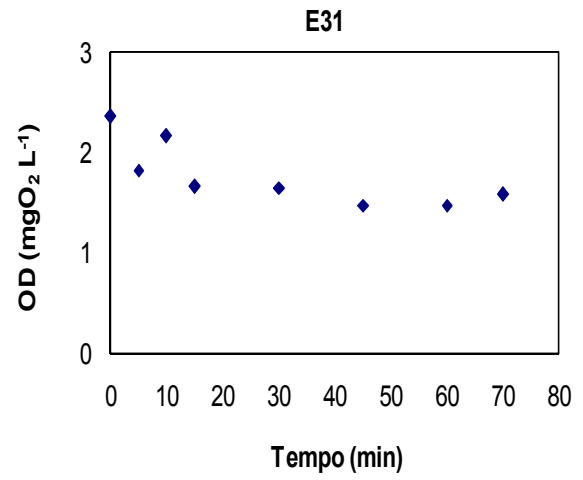
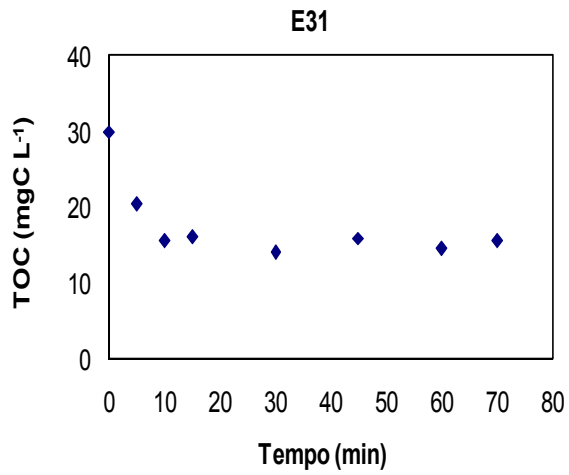


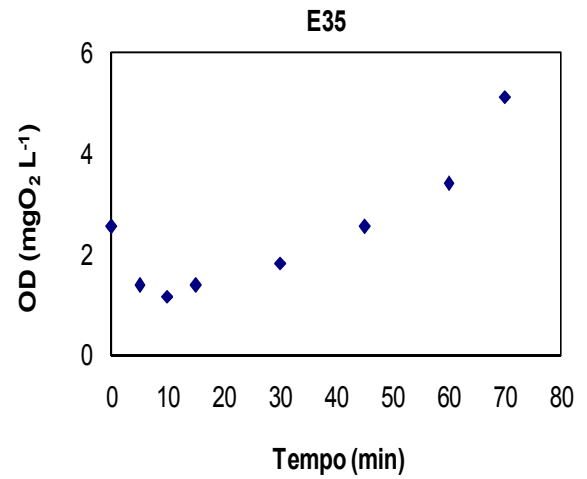
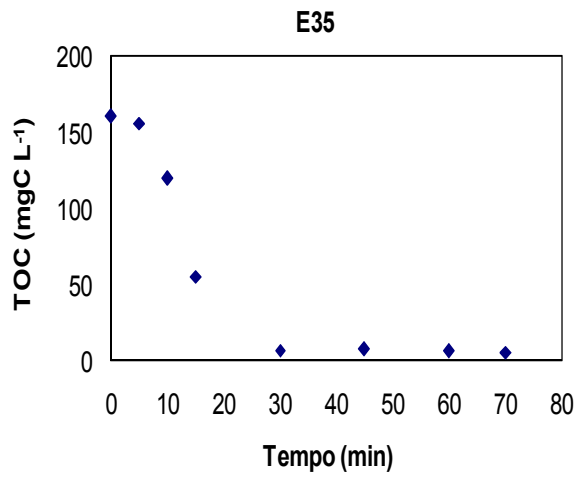
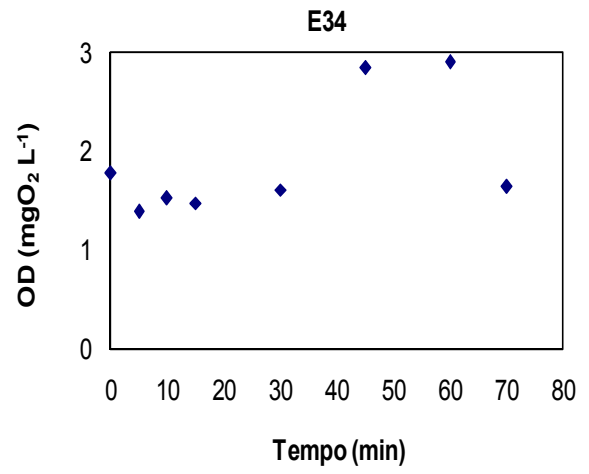
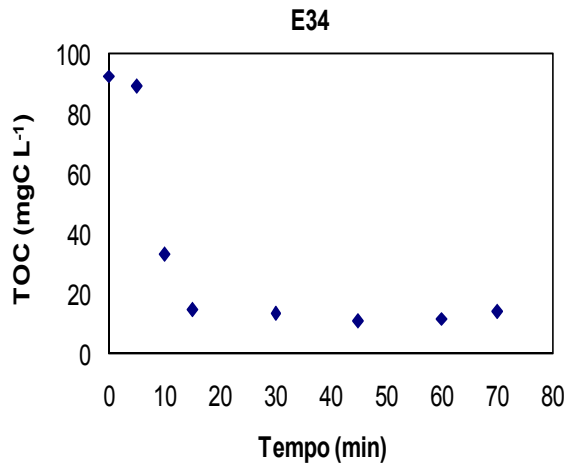






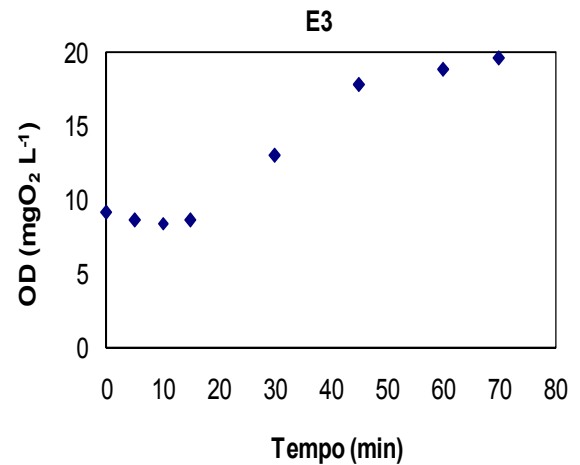
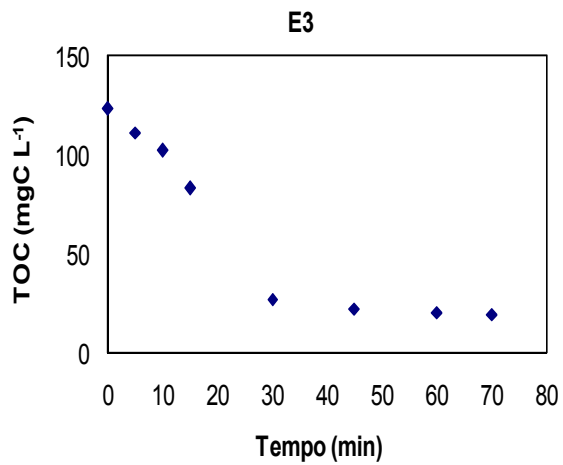
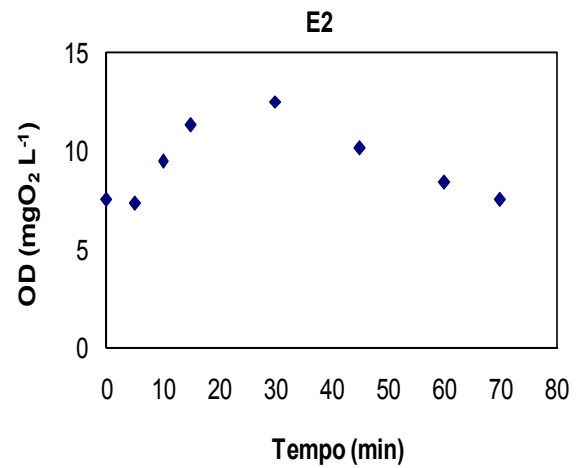
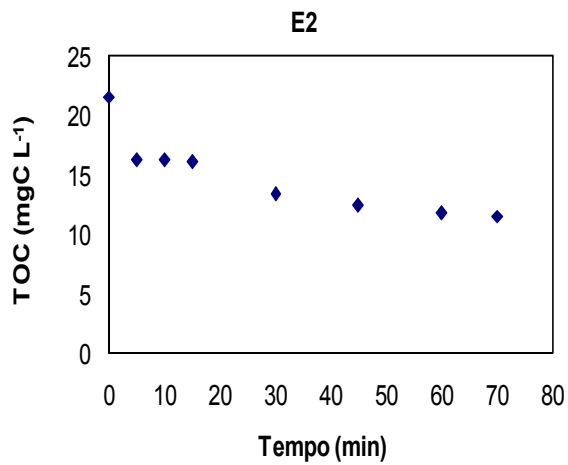
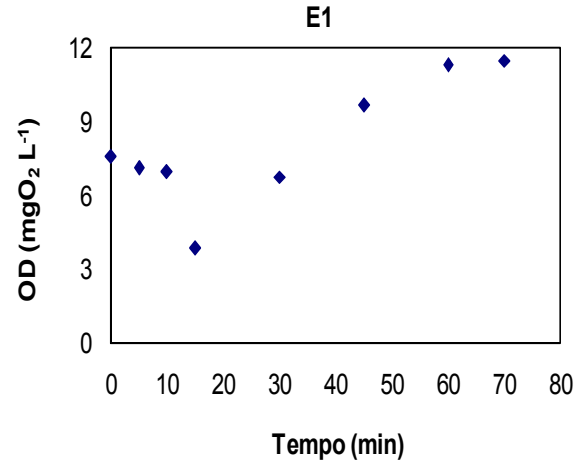
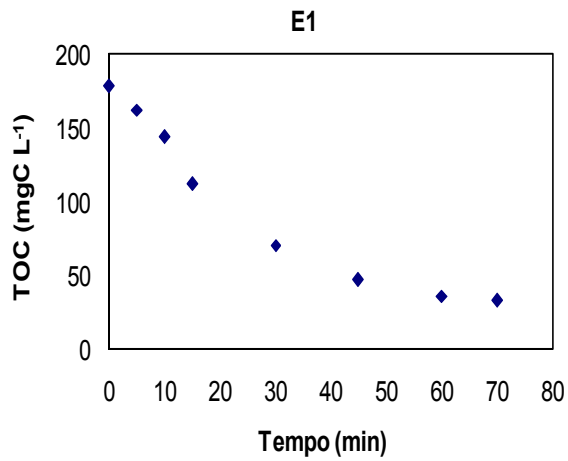


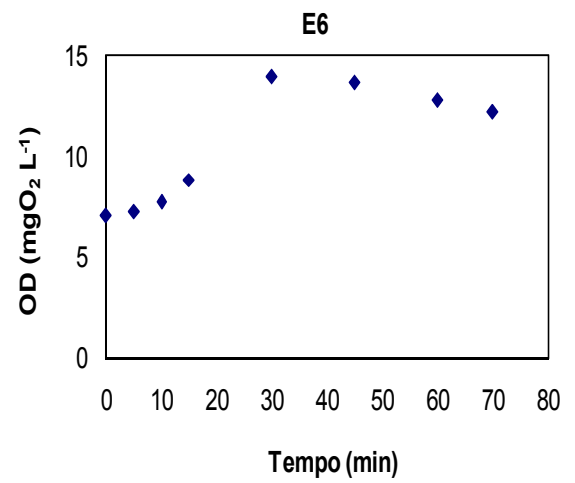
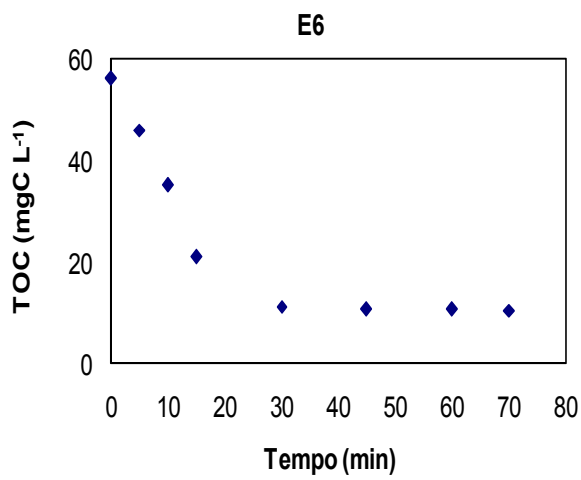
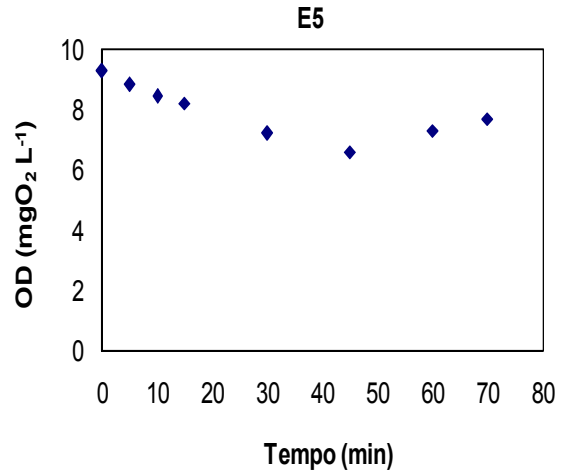
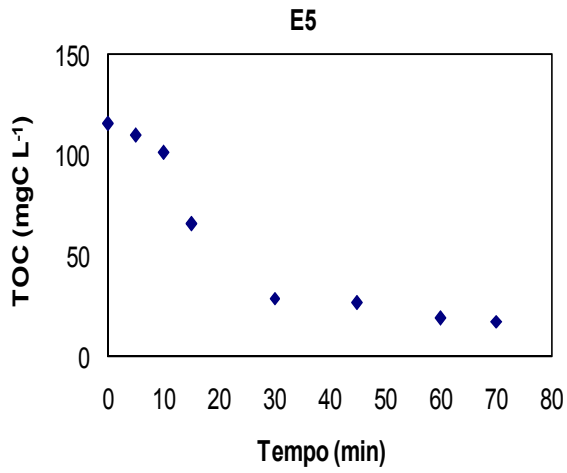
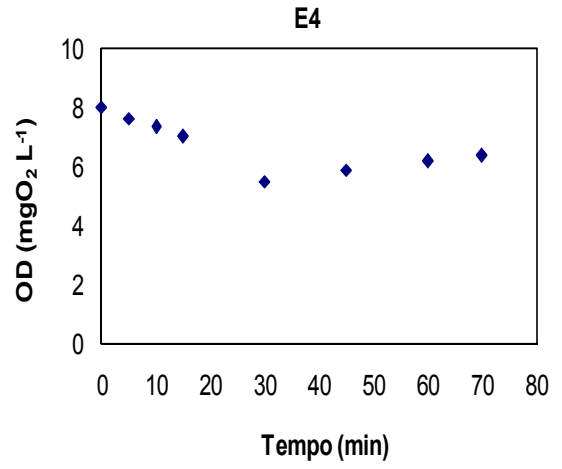
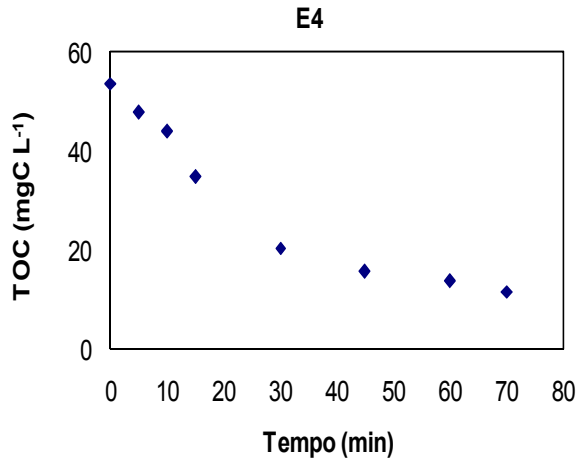


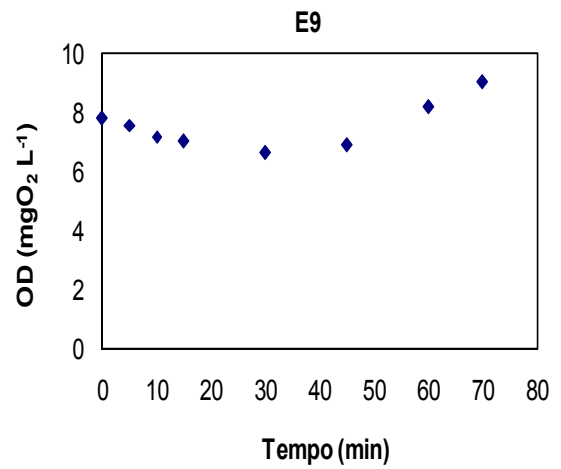
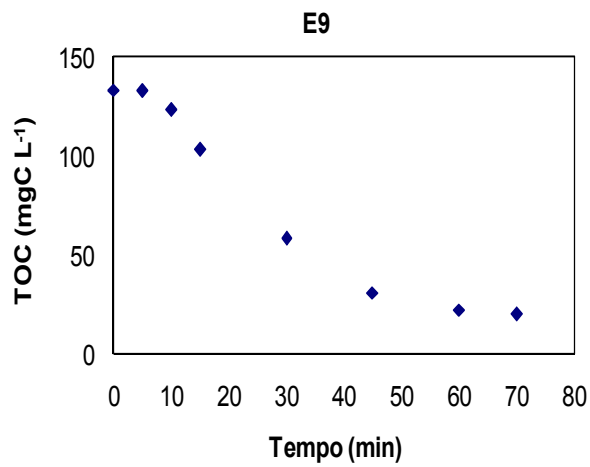
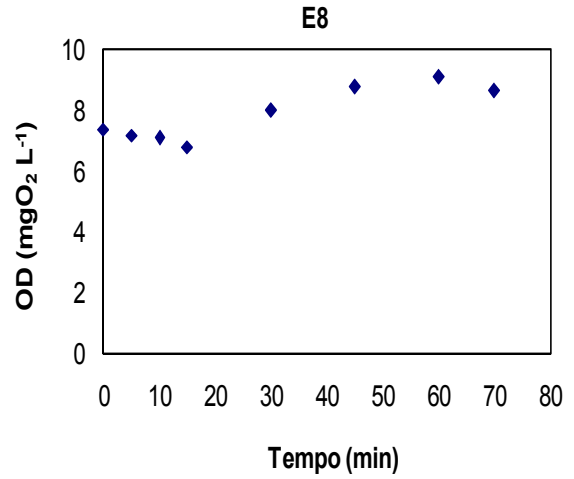
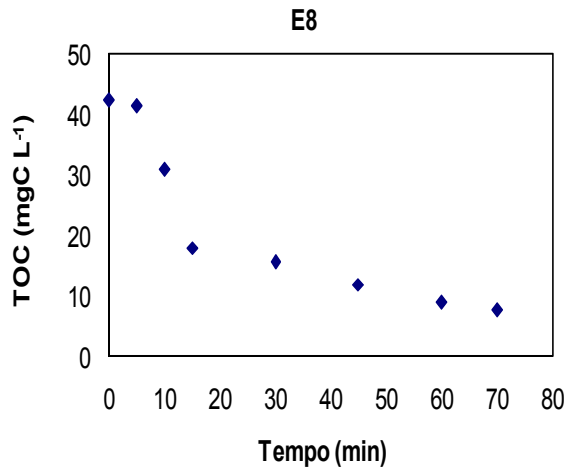
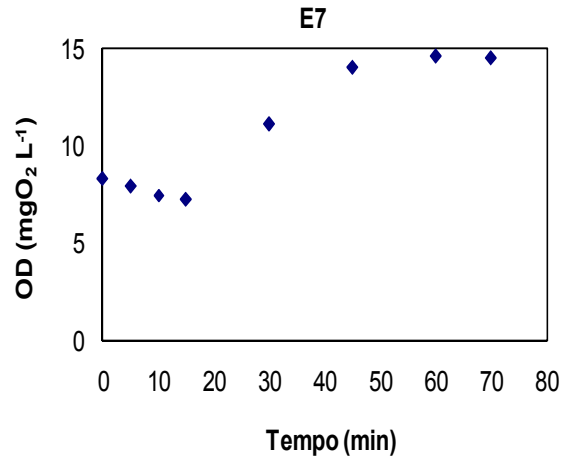
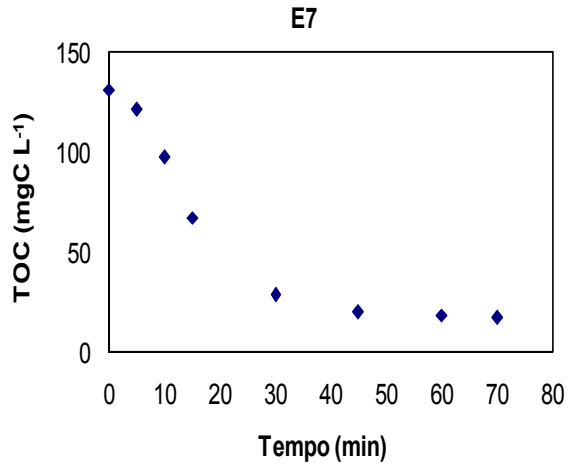


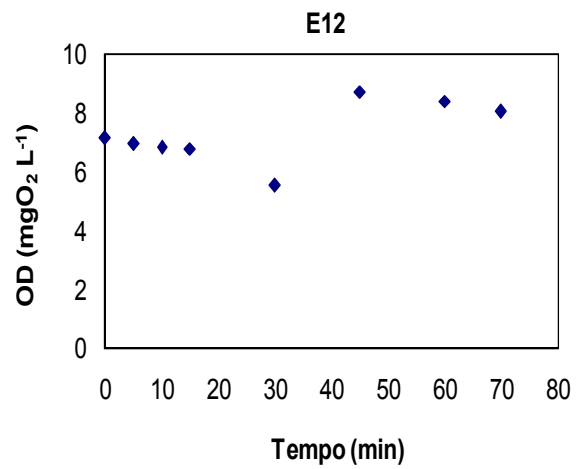
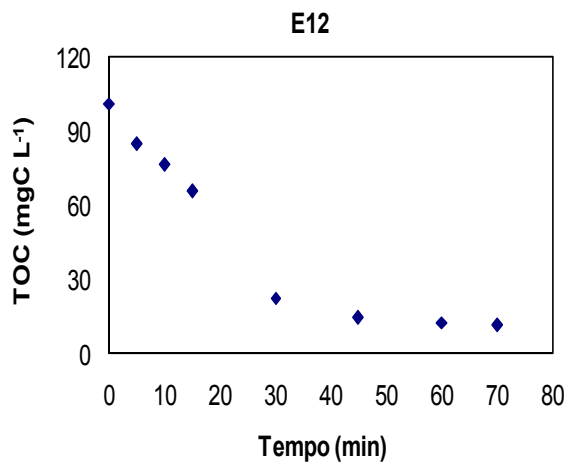
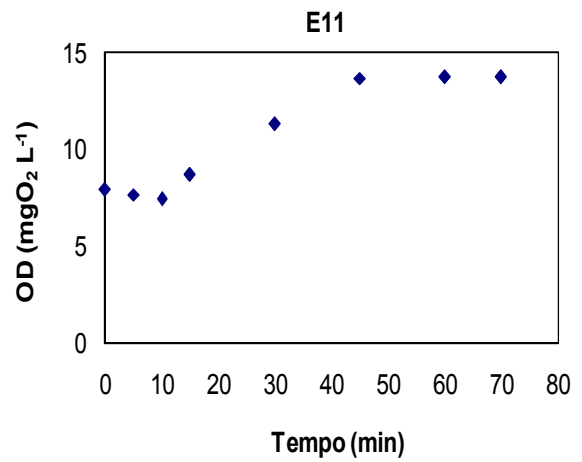
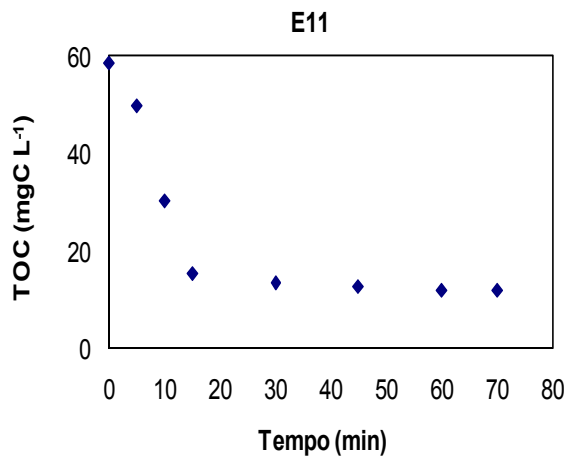
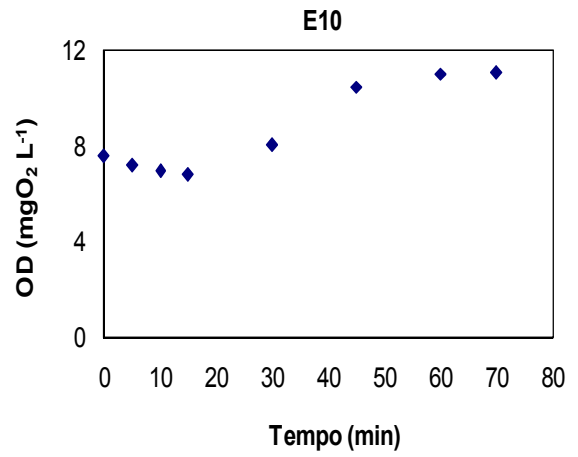
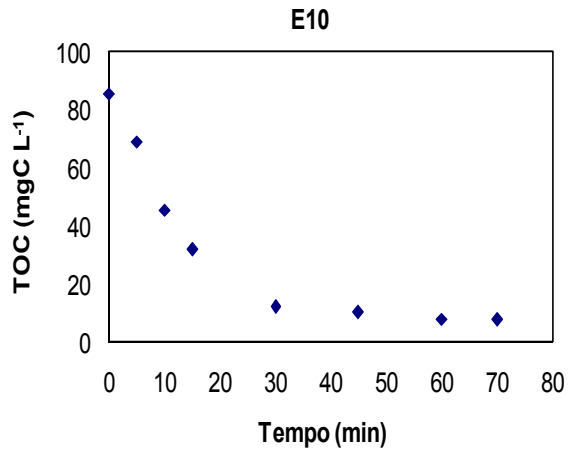
Experimentos com Pentaclorofenol

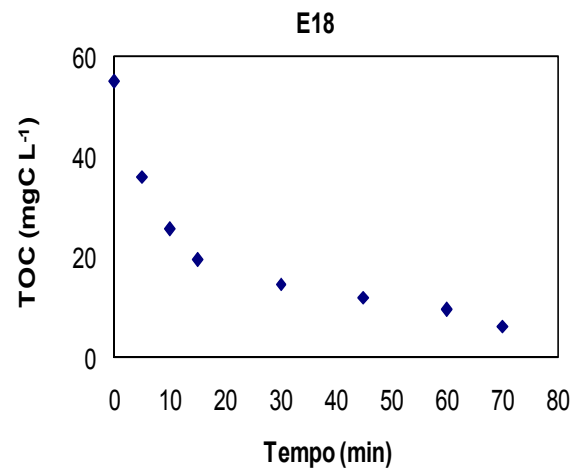
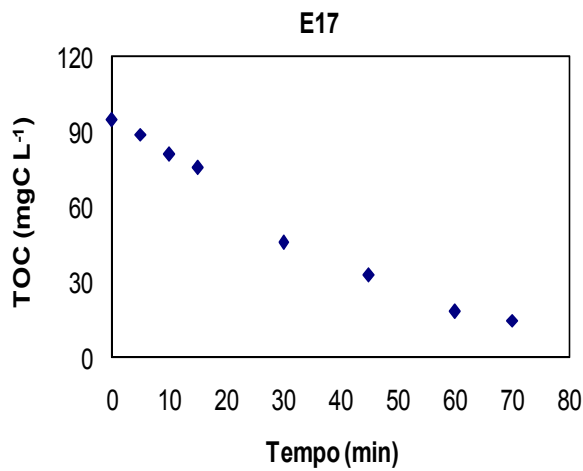
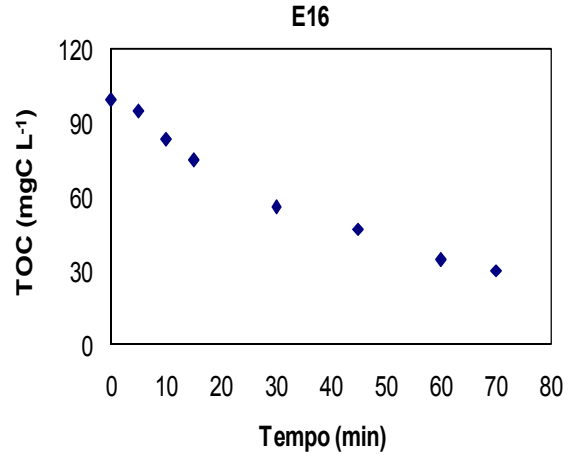
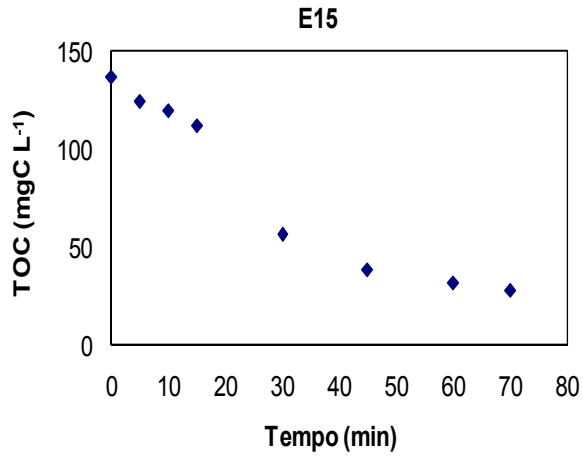
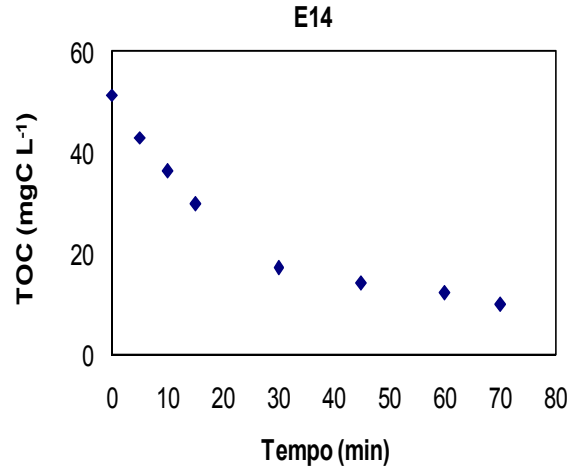
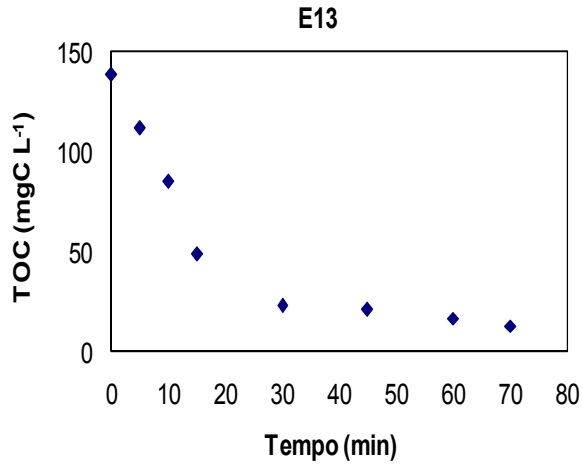
(Nos experimentos E13 – E20 as medidas de OD não foram feitas por indisponibilidade do aparelho)

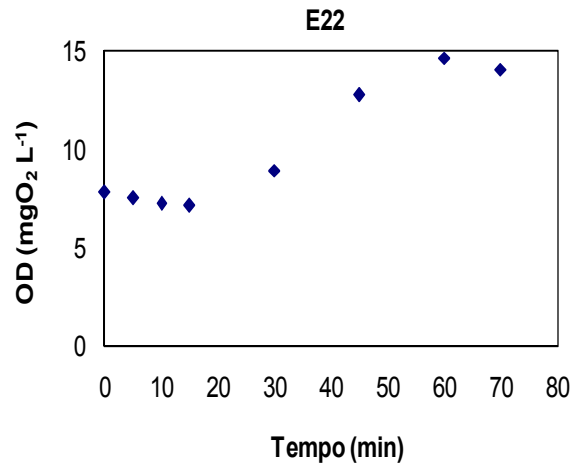
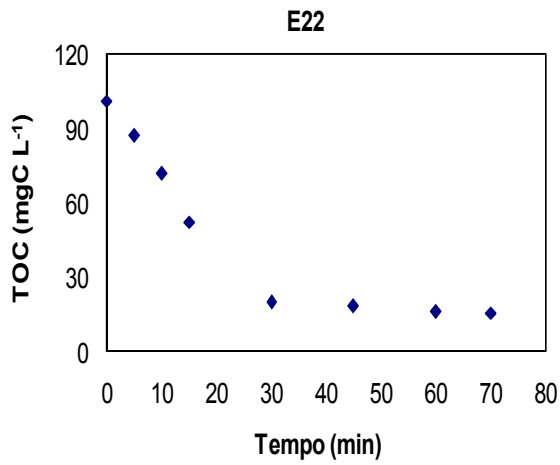
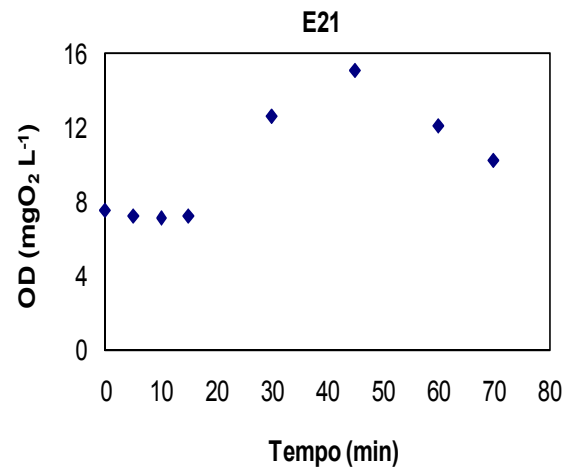
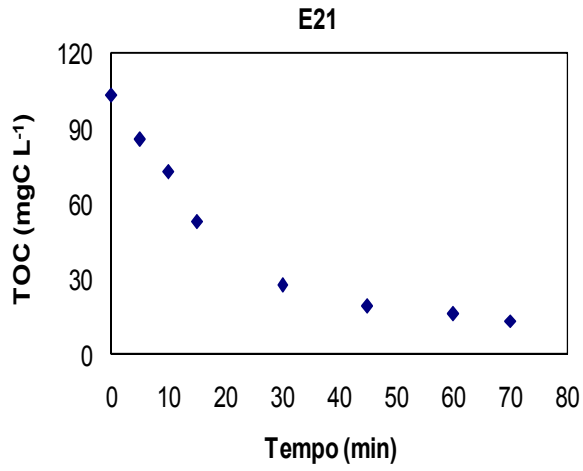
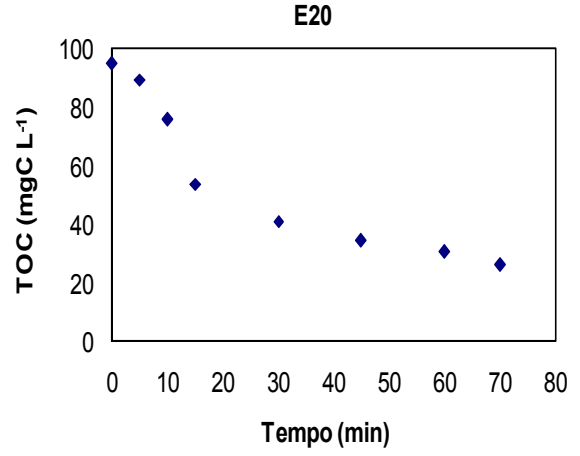
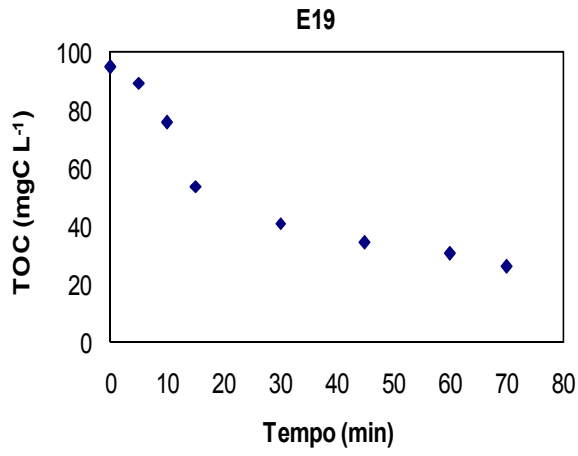


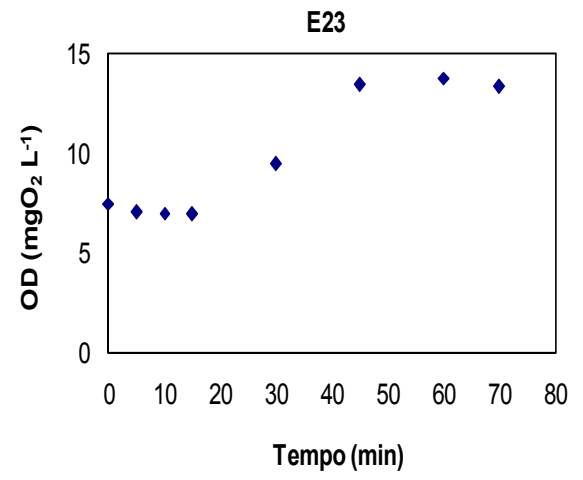
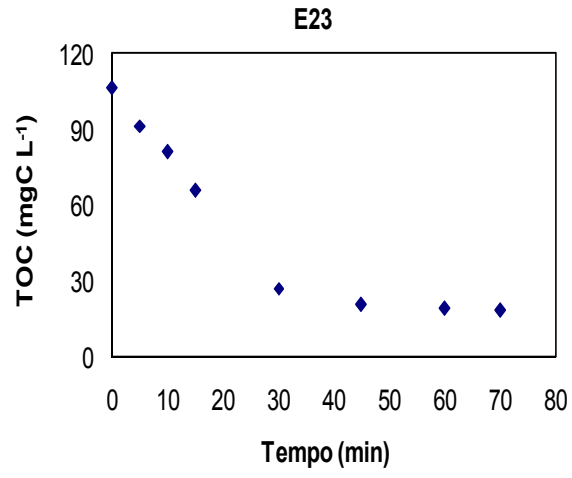












ANEXO 4

Curvas de nível para o 2,4 – Diclorofenol

