JEANNE APARECIDA GIROTO

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DE SOLUÇÕES
AQUOSAS DE POLIETILENOGLICOL, POLIACRILAMIDA E
POLIVINILPIRROLIDONA**

**Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Doutora em Engenharia**

**São Paulo
2007**

JEANNE APARECIDA GIROTO

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DE SOLUÇÕES
AQUOSAS DE POLIETILENOGLICOL, POLIACRILAMIDA E
POLIVINILPIRROLIDONA**

**Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Doutora em Engenharia**

**Área de Concentração:
Engenharia Química**

**Orientador:
Roberto Guardani**

**São Paulo
2007**

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 agosto de 2007.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Giroto, Jeanne Aparecida

**Estudo da degradação fotoquímica de soluções aquosas de polietilenoglicol, poliacrilamida e polivinilpirrolidona / J.A. Giroto. -- São Paulo, 2007.
254 p.**

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

**1.Polímeros sintéticos 2.Fotoquímica 3.Efluentes (Tratamento químico) 4.Modelagem molecular 5.Soluções aquosas
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.**

AGRADECIMENTOS

À minha família: Arlindo, Luci, Kristian e Rodrigo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Roberto Guardani.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira pela orientação em Modelagem Molecular e co-orientação do trabalho.

À Sílvia M. Baeder pela constante ajuda e boa vontade na resolução dos problemas técnicos computacionais do laboratório.

Ao Prof. Dr. João Henrique G. Lago pela ajuda na proposição dos mecanismos de oxidação da poliacrilamida.

Ao Prof. Dr. Josefredo R. Pliego Jr. pela ajuda com a Modelagem Molecular.

Ao Prof. Dr. Miguel G. Neumann e a Dra. Carla C. Schmitt Cavalheiro pelo treinamento inicial na técnica de GPC no IQSC.

À Dra. Cláudia Larini pela orientação e análises de HPLC e GCMS.

À Dra. Maria Anita Mendes pelas análises de LCMS.

À Nara Zacharias pela orientação e desenvolvimento conjunto do método de HPLC para detecção de ácidos.

Ao Wendell Pereira dos Santos pela ajuda na realização dos experimentos.

Ao Laboratório de Computação Científica Avançada da Universidade de São Paulo – LCCA, especialmente a Francisco Ribacionka pelo suporte técnico.

Aos meus companheiros de laboratório de fotoquímica do Departamento de Engenharia Química da USP: Isabela, José Ermírio, Ricardo, Amílcar, Douglas, Airton, Kátia, Cínthia, Yuri, Fernanda, Daniela, Fúlvia e Leidi.

À Carminha, secretária do Laboratório de Simulação e Controle de Processos da USP, e aos amigos: Rita, Patrícia, Verônica, Antônio, Francisco, Maria Cristina, Galo L. Noriega e Terezinha.

Às técnicas de laboratório: Denise, Miriam, Audrey, Deine e Sabrina.

Aos colegas de Natal que tive oportunidade de conhecer pelo projeto PROCAD: André, Emannuelle, Cátia, Adriana, Liana, Roseanne e Sara.

À CAPES e ao CEPEMA pelo suporte financeiro que possibilitou a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE SÍMBOLOS	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Processos Oxidativos Avançados	4
2.1.1. Processo UV/H ₂ O ₂	5
2.1.2. Processo foto-Fenton	6
2.1.3. Degradação de Polímeros Solúveis em Água	10
2.1.3.1. <i>Poli(et)ilenoglicol (PEG)</i>	11
2.1.3.2. <i>Poli(acril)amida (PAM)</i>	14
2.1.3.3. <i>Poli(vinil)pirrolidona (PVP)</i>	18
2.2. Degradação Oxidativa de Polímeros	21
2.2.1. Mecanismo de Radicais Livres na Autoxidação	21
2.2.2. Produtos da Oxidação de Polímeros	25
2.2.3. Mecanismos Sugeridos para a Oxidação de PEG, PAM e PVP	26
2.3. Modelagem Molecular	34
2.3.1. Mecânica Molecular	34
2.3.2. Teoria da Estrutura Eletrônica	36
2.3.3. Teoria do Estado de Transição	39
3. MATERIAIS E METODOLOGIA	42
3.1. Equipamento	42
3.2. Materiais	44
3.3. Análises	44
3.4. Procedimento Experimental	46
3.5. Concentrações	47
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	49
4.1. Experimentos Exploratórios	49
4.1.1. Polietilenoglicol	49
4.1.2. Poliacrilamida	51
4.1.3. Polivinilpirrolidona	52

4.2.	Planejamento experimental	54
4.2.1.	Análise de Carbono Orgânico Dissolvido	54
4.2.1.1.	<i>Polietilenoglicol – Processo Foto-Fenton</i>	54
4.2.1.2	<i>Polietilenoglicol – Processo UV/H₂O₂</i>	58
4.2.1.3	<i>Poliacrilamida – Processo Foto-Fenton</i>	61
4.2.1.4	<i>Polivinilpirrolidona – Processo Foto-Fenton</i>	64
4.2.2.	Análise Estatística	67
4.3.	Análises de HPLC	85
4.3.1.	Polietilenoglicol	87
4.3.2.	Poliacrilamida	96
4.4.	Análises de GPC	100
4.4.1	Verificação dos efeitos da Fotólise e do H ₂ O ₂ para PEG	102
4.4.2	Análises de GPC para PEG	106
4.4.3	Análises de GPC para PAM	119
4.5.	Conclusões da Parte Experimental	124
5.	MODELAGEM MOLECULAR	127
5.1.	Procedimentos Computacionais	127
5.2.	Reações para Polietilenoglicol	130
5.3.	Resultados para Polietilenoglicol	134
5.4.	Discussões para Polietilenoglicol	148
5.5.	Reações para Poliacrilamida	155
5.6	Reações para Modelagem Molecular da Poliacrilamida	162
5.7	Resultados para Poliacrilamida	167
5.8	Discussões para Poliacrilamida	193
5.9	Conclusões da Modelagem Molecular	200
6.	CONCLUSÕES	203
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	205
	APÊNDICES	220

RESUMO

Este trabalho visa estudar a viabilidade do emprego de processos oxidativos avançados na degradação de soluções aquosas de polímeros que são comumente utilizados em aplicações industriais e estão presentes em seus efluentes. Para maior entendimento das reações envolvidas no processo oxidativo utilizou-se modelagem molecular nos cálculos de constantes cinéticas.

Na parte experimental estudou-se a degradação de polietilenoglicol (PEG), polivinilpirrolidona (PVP) e poliacrilamida (PAM) pelos processos foto-Fenton e UV/H₂O₂. Realizaram-se análises de carbono orgânico dissolvido (COD), cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) e cromatografia de permeação em gel (GPC). Observou-se separação de fases para PVP e PAM, o que contribuiu para uma remoção final de COD de até 85%. Nas análises de HPLC foram detectados como intermediários da reação os ácidos: oxálico, fórmico, malônico e acético. Os resultados de GPC indicaram comportamentos distintos das distribuições de pesos moleculares em função do tempo de reação para os processos UV/H₂O₂ e foto-Fenton. No conjunto, os resultados comprovam a viabilidade dos processos estudados na degradação destes polímeros, embora a análise de intermediários para PAM não tenha sido conclusiva quanto à formação de acrilamida.

A modelagem molecular confirma que a reação de abstração de hidrogênio de uma cadeia polimérica pelos radicais alquilperoxila é de fato a etapa mais lenta do processo oxidativo para PEG e PAM. Para PAM os resultados da modelagem mostram que o ataque dos radicais hidroxila acontece preferencialmente no hidrogênio ligado ao carbono terciário e que a abstração de hidrogênio do grupo lateral amida parece pouco viável, ou acontece por um mecanismo diferente do modelado. A reação de formação da acrilamida de acordo com o mecanismo proposto também apresentou uma constante cinética muito baixa, o que está de acordo com os resultados experimentais, já que não foi detectada acrilamida como produto da degradação de poliacrilamida pelos processos foto-Fenton e UV/H₂O₂, com limite de detecção de 50 ppb.

ABSTRACT

The aim of this work is to apply advanced oxidative processes to study the degradation of industrial wastewater containing water-soluble polymers. Kinetic constants of reactions involved in the oxidation processes were calculated by molecular modeling.

In the experimental part the degradation of polyvinylpyrrolidone (PVP), polyacrylamide (PAM) and polyethyleneglycol (PEG) was studied by photo-Fenton and UV/H₂O₂ processes. Intermediates of the degradation processes were identified by HPLC and the molecular weight distribution was monitored by GPC. In the experiments with PAM and PVP phase separation was observed, and more than 85% of the DOC was removed. The following intermediate acids were identified: acetic, malonic, formic and oxalic. The molecular weight distribution curves measured by GPC indicate that distinct reaction paths exist for each process studied, although the analysis of intermediates formed during the degradation of PAM was not conclusive with respect to acrylamide formation.

The kinetic constants for the reactions involving hydrogen abstraction from PEG chain by hydroxyl and alkylperoxy radicals were calculated. The molecular modeling results confirm that hydrogen abstraction from polymeric chain by alkylperoxy radicals is the determinant step in the oxidation process for PEG and PAM. Polyacrylamide possesses three sites for attack by hydroxyl radicals and the favored path is the abstraction of tertiary hydrogen atom, followed by secondary hydrogen. The abstraction of the amide hydrogen was more difficult. The mechanism proposed for acrylamide formation was not the preferential reaction path. This was expected since acrylamide was not detected in the experiments with a limit detection of 50 ppb.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Níveis das variáveis nos experimentos.	48
Tabela 4.1	Respostas analisadas para PEG, processo foto-Fenton.	73
Tabela 4.2	Parâmetros estimados e valores P dos componentes da análise de regressão para PEG, processo foto-Fenton.	74
Tabela 4.3	Respostas analisadas para PEG, processo UV/H ₂ O ₂ .	76
Tabela 4.4	Parâmetros estimados e valores P dos componentes da análise de regressão para PEG, processo UV/H ₂ O ₂ .	78
Tabela 4.5	Respostas analisadas para PAM, processo foto-Fenton.	79
Tabela 4.6	Parâmetros estimados e valores P dos componentes da análise de regressão para PAM, processo foto-Fenton.	81
Tabela 4.7	Respostas analisadas para PVP, processo foto-Fenton.	82
Tabela 4.8	Parâmetros estimados e valores P dos componentes da análise de regressão para PVP, processo foto-Fenton.	84
Tabela 4.9	Níveis das variáveis nos experimentos que foram analisados por GPC e HPLC.	87
Tabela 4.10	Valores de massa molar média numérica (M_n), massa molar média mássica (M_w), e polidispersidade (M_w/M_n), para alguns tempos de reação dos experimentos de fotólise e comparativos de H ₂ O ₂ , para PEG 6000 e 2000 g mol ⁻¹ .	103
Tabela 4.11	Valores de massa molar média numérica (M_n), massa molar média mássica (M_w), e polidispersidade (M_w/M_n), para alguns tempos de reação, com as condições experimentais PC e P1, para o processo foto-Fenton, para PEG.	107
Tabela 4.12	Valores de massa molar média numérica (M_n), massa molar média mássica (M_w), e polidispersidade (M_w/M_n), para alguns tempos de reação para os processos foto-Fenton e UV/H ₂ O ₂ , para PAM.	120
Tabela 5.1	Características dos recursos computacionais do LCCA-CCE/USP, utilizados neste trabalho.	127

Tabela 5.2	Espécies participantes das reações de oxidação do PEG.	133
Tabela 5.3	Resultados para PEG: frequências vibracionais corrigidas com o fator 0,8929, obtidas com o modelo HF/6-31G(d), para os reagentes e produtos das reações 5.1 a 5.8 e para as estruturas de transição encontradas.	140
Tabela 5.4	Resultados para PEG: parâmetros termoquímicos obtidos com o modelo HF/6-31G(d), corrigidos com o fator 0,9135, para reagentes e produtos das reações 5.1 a 5.8 e para as estruturas de transição encontradas.	141
Tabela 5.5	Resultados para PEG: energias eletrônicas calculadas somando-se a energia <i>single point</i> , obtidas com diferentes modelos químicos, à energia do ponto zero corrigida com o fator 0,9135, obtidas com o modelo HF/6-31G(d), para reagentes e produtos das reações 5.1 a 5.8.	142
Tabela 5.6	Resultados para PEG: energias eletrônicas, calculadas somando-se a energia <i>single point</i> , obtidas com diferentes modelos químicos à energia do ponto zero corrigida com o fator 0,9135, obtidas com o modelo HF/6-31G(d), para reagentes e produtos das reações de 5.1 a 5.8 e para as estruturas de transição encontradas.	143
Tabela 5.7	Entalpias de reação para as reações 5.1 a 5.8.	144
Tabela 5.8	Energia livre de Gibbs de reação para as reações 5.1 a 5.8.	145
Tabela 5.9	Entropias de reação para as reações 5.1 a 5.8, calculadas com HF/6-31Gd(p).	146
Tabela 5.10	Barreiras de ativação para as Reações 5.1, 5.3 e 5.7.	146
Tabela 5.11	Resultados para a Reação 5.1.	147
Tabela 5.12	Resultados para a Reação 5.3.	147
Tabela 5.13	Resultados para a Reação 5.7.	148
Tabela 5.14	Entalpias de reação para as reações 5.1 à 5.8, para as estruturas otimizadas com B3LYP /6-31Gd(p).	151
Tabela 5.15	Energia livre de Gibbs de reação para as reações 5.1 à 5.8, para as estruturas otimizadas com B3LYP /6-31Gd(p).	152

Tabela 5.16	Entropias de reação para as reações 5.1 a 5.8, calculadas com HF/6-31Gd(p) e B3LYP/6-31G(d).	152
Tabela 5.17	Resultados para PAM: frequências vibracionais corrigidas com o fator 0.8929, obtidas com o modelo HF/6-31G(d), para os reagentes e produtos das reações 5.40 a 5.50 e para as estruturas de transição encontradas.	177
Tabela 5.18	Resultados para PAM: frequências vibracionais corrigidas com o fator 0,8929, obtidas com o modelo HF/6-31G(d), para as estruturas de transição encontradas.	178
Tabela 5.19	Resultados para PAM: frequências vibracionais corrigidas com o fator 0,8929, obtidas com o modelo HF/6-31G(d), para os reagentes e produtos da reação 5.51 de formação da acrilamida.	179
Tabela 5.20	Resultados para PAM: parâmetros termoquímicos obtidos com o modelo HF/6-31G(d), corrigidos com o fator 0.9135, para reagentes e produtos das reações de 5.40 a 5.51e para as estruturas de transição encontradas.	180
Tabela 5.21	Resultados para PAM: Energias eletrônicas calculadas somando-se a energia <i>single point</i> obtidas com diferentes modelos químicos à energia do ponto zero corrigida com o fator 0,9135, obtidas com o modelo HF/6-31G(d), para reagentes e produtos das reações de 5.40 a 5.50.	181
Tabela 5.22	Resultados para PAM: Energias eletrônicas calculadas somando-se a energia <i>single point</i> obtidas com diferentes modelos químicos à energia do ponto zero corrigida com o fator 0,9135, obtidas com o modelo HF/6-31G(d), para as estruturas de transição das reações 5.40, 5.42, 5.43, 5.45, 5.47, 5.48 e 5.50.	182
Tabela 5.23	Entalpias de reação para as reações 5.40 a 5.50.	183
Tabela 5.24	Energia livre de Gibbs de reação para as reações 5.40 a 5.50.	184
Tabela 5.25	Resultados para PAM: energias eletrônicas, calculadas somando-se a energia <i>single point</i> , obtidas com diferentes modelos químicos à energia do ponto zero corrigida com o fator 0,9135, obtidas com o modelo HF/6-31G(d), para a reação 5.51 de formação da acrilamida.	185

Tabela 5.26	Entropias de reação para a PAM, calculadas com HF/6-31Gd(p).	186
Tabela 5.27	Barreira de ativação para as reações 5.40, 5.42, 5.43, 5.45, 5.47, 5,48 e 5,50.	187
Tabela 5.28	Resultados para a Reação1 do Caminho 1 (5.40).	188
Tabela 5.29	Resultados para a Reação3_1 do Caminho 1 (5.42).	188
Tabela 5.30	Resultados para a Reação3_2 do Caminho 1 (5.43).	189
Tabela 5.31	Resultados para a Reação 1 do Caminho 2 (5.45).	189
Tabela 5.32	Resultados para a Reação 3_1 do Caminho 2 (5.47).	190
Tabela 5.33	Resultados para a Reação 3_2 do Caminho 2 (5.48).	190
Tabela 5.34	Resultados para a Reação 1 do Caminho 3 (5.50).	191
Tabela 5.35	Resultados para a reação 5.51 de formação da acrilamida.	192
Tabela 5.36	Comprimentos de ligação para a acrilamida e as distâncias correspondentes na estrutura de transição e no reagente PAM4_Radical.	198
Tabela 5.37	Constantes cinéticas calculadas com o modelo MP2/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d).	200
Tabela 5.38	Tempo de processamento para a Reação 5.42. Cluster Beowulf, 4GB de memória e 23 GB de disco.	202

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Especiação dos complexos de Fe(II) e Fe(III) em solução aquosa, em função do pH.(CESQ)	9
Figura 2.2	(a) Unidade de repetição da poliacrilamida, (b), (c) e (d) sítios de ataque para o radical hidroxila.	31
Figura 2.3	Esquema de reações para a degradação foto-oxidativa da polivilpirrolidona (Kaczmarek et al., 1998).	32
Figura 2.4	Figura 2.4. (a) e (b) Possíveis sítios de ataque para os radicais hidroxila na polivinilpirrolidona.	33
Figura 3.1	Esquema do equipamento.	43
Figura 3.2	Distribuição espectral da lâmpada de média pressão (Philips HPLN) usada nos experimentos.	43
Figura 4.1	Carbono Orgânico Dissolvido (COD) em função do tempo de reação para [PEG]=550 mgC L ⁻¹ . o Fotólise, T=30 °C; ▲ UV/H ₂ O ₂ , [H ₂ O ₂]=85,23 mM, T=30 °C; □ UV/H ₂ O ₂ , [H ₂ O ₂]=113.6 mM, T=30 °C; ● Foto-Fenton, [H ₂ O ₂]=113.6 mM, [Fe ²⁺]=1.13 mM, T=30 °C; ◇ UV/H ₂ O ₂ , [H ₂ O ₂]=113.6 mM, T=50 °C.	50
Figura 4.2	Carbono Orgânico Dissolvido (COD) em função do tempo de reação para [PAM]=1000 mgC L ⁻¹ . o Fotólise, T=50 °C; ◆ Foto-Fenton, [H ₂ O ₂]=281,7 mM, [Fe(II)]=1,4 mM, T=30 °C; □ Foto-Fenton, [H ₂ O ₂]=281,7 mM, [Fe(II)]=1,4 mM, T=50 °C; ▲UV/H ₂ O ₂ , [H ₂ O ₂]=281,7 mM, T=30 °C; . xUV/H ₂ O ₂ , [H ₂ O ₂]=281,7 mM, T=50 °C.	52
Figura 4.3	Carbono Orgânico Dissolvido (COD) em função do tempo de reação para [PVP]=4000 mgC L ⁻¹ . o Foto-Fenton, [H ₂ O ₂]=485,9 mM, [Fe ²⁺]=2.7 mM, T=30 °C; ▲ Foto-Fenton, [H ₂ O ₂]=485,9 mM, [Fe ²⁺]=2.7 mM, T=50 °C; x UV/H ₂ O ₂ , [H ₂ O ₂]=485,7 mM, T=30 °C; . ◆ UV/H ₂ O ₂ , [H ₂ O ₂]=485,9 mM, T=50 °C.	53

Figura 4.4	COD em função do tempo de reação para PEG no processo foto-Fenton. Concentração inicial (a) $1689 \pm 10 \text{ mgC L}^{-1}$ e (b) $592 \pm 17 \text{ mgC L}^{-1}$. $\blacklozenge$ ++; $\square$ + -; Δ - +; $\bullet$ - -. Primeiro sinal nível de $[\text{Fe}^{2+}]$ e segundo nível de $[\text{H}_2\text{O}_2]$.	57
Figura 4.5	Comparação entre os três experimentos realizados no ponto central para o processo foto-Fenton. $[\text{PEG}] = 1000 \text{ mgC L}^{-1}$ $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 110 \text{ mM}$.	58
Figura 4.6	COD em função do tempo de reação para PEG, no processo UV/ H_2O_2 . Concentração inicial: (a) $(1477 \pm 104) \text{ mgC L}^{-1}$ e (b) $(538 \pm 49) \text{ mgC L}^{-1}$. $\blacklozenge$ ++; $\square$ + -; Δ - +; $\bullet$ - -. Primeiro sinal nível de T e segundo nível de $[\text{H}_2\text{O}_2]$.	60
Figura 4.7	Comparação entre os três experimentos realizados no ponto central, para o processo UV/ H_2O_2 . $[\text{PEG}] = 1000 \text{ mgC L}^{-1}$ $[\text{T}] = 40^\circ \text{C}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 110 \text{ mM}$.	61
Figura 4.8	pH em função do tempo de reação para PEG, durante o processo UV/ H_2O_2 . Concentração inicial (a) $1435 \pm 35 \text{ mgC L}^{-1}$ and (b) $562 \pm 26 \text{ mgC L}^{-1}$. $\blacklozenge$ ++; $\square$ + -; Δ - +; $\bullet$ - -. Primeiro sinal nível de T e segundo nível de $[\text{H}_2\text{O}_2]$.	61
Figura 4.9	COD em função do tempo de reação para PAM. Concentração inicial: (a) $(1477 \pm 104) \text{ mgC L}^{-1}$ and (b) $(538 \pm 49) \text{ mgC L}^{-1}$. $\blacklozenge$ ++; $\square$ + -; Δ - +; $\bullet$ - -. Primeiro sinal nível de $[\text{Fe(II)}]$ e segundo nível de $[\text{H}_2\text{O}_2]$.	63
Figura 4.10	Comparação entre os três experimentos realizados no ponto central para o processo Foto-Fenton. $[\text{PAM}] = 1000 \text{ mgC L}^{-1}$ $[\text{Fe}^{2+}] = 1,5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mM}$.	64
Figura 4.11	COD em função do tempo de reação para PVP. Concentração inicial: (a) $(1591 \pm 53) \text{ mgC L}^{-1}$ e (b) $(546 \pm 16) \text{ mgC L}^{-1}$. $\blacklozenge$ ++; $\square$ + -; Δ - +; $\bullet$ - -. Primeiro sinal nível de $[\text{Fe(II)}]$ e segundo nível de $[\text{H}_2\text{O}_2]$.	66
Figura 4.12	Comparação entre os três experimentos realizados no ponto central para o processo Foto-Fenton. $[\text{PVP}] = 1000 \text{ mgC L}^{-1}$ $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200 \text{ mM}$.	67
Figura 4.13	Respostas utilizadas na análise estatística. $[\text{PAM}] = 1384 \text{ mgC L}^{-1}$, $[\text{Fe(II)}] = 0.5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \text{ mM}$.	69

Figura 4.14	Pareto padronizado para PEG, processo foto-Fenton.	74
Figura 4.15	Pareto padronizado para PEG, processo UV/H ₂ O ₂ .	77
Figura 4.16	Pareto padronizado para PAM, processo foto-Fenton.	80
Figura 4.17	Pareto padronizado para PVP, processo foto-Fenton.	83
Figura 4.18	Cromatograma obtido com o método para separação de ácidos orgânicos. Concentração de 300 µg mL ⁻¹ , λ=220 nm.	85
Figura 4.19	Cromatograma obtido com o método para separação de oxamida, acrilamida, ácido oxálico e ácido oxâmico. Concentração de 100 µg mL ⁻¹ , λ= 205nm.	86
Figura 4.20	COD em função do tempo de reação para PEG. PC: ◆ Mw=20000 g mol ⁻¹ ; ■ Mw= 6000 g mol ⁻¹ ; P1: △ Mw= 6000 g mol ⁻¹ ; * Mw=20000 g mol ⁻¹ .	88
Figura 4.21	Variação do pH em função do tempo para PEG de 6000 e 20000 g mol ⁻¹ , processo UV/H ₂ O ₂ , nas condições experimentais PC.	89
Figura 4.22	Concentração dos ácidos detectados durante a oxidação do PEG para o processo foto-Fenton. Mw=6000 g mol ⁻¹ : (a) PC e (c) P1. Mw=20000 g mol ⁻¹ (b) PC e (d) P1. Ácidos: ◆ fórmico, - acético, ○ glicólico.	91
Figura 4.23	Concentração dos ácidos detectados durante a oxidação do PEG para o processo UV/H ₂ O ₂ . Mw=6000 g mol ⁻¹ : (a) PC e (c) P1. Mw=20000 g mol ⁻¹ (b) PC e (d) P1. Ácidos: ◆ fórmico, - acético, ● malônico.	92
Figura 4.24	TOC medido e calculado para PEG. TOC medido: ◆ foto-Fenton, □ UV/H ₂ O ₂ . TOC calculado: ● foto-Fenton, △ UV/H ₂ O ₂	93
Figura 4.25	Possível caminho para mineralização de etilenoglicol. (McGinnes et al., 2000).	94
Figura 4.26	Reações propostas para a formação e oxidação dos ácidos acético e malônico. (Mantzavinos et al., 1996).	95

Figura 4.27	COD em função do tempo de reação para PAM. ♦ Foto-Fenton. * UV/H ₂ O ₂ . o Valores de pH em função do tempo para o processo UV/H ₂ O ₂ .	96
Figura 4.28	Concentração de ácidos e oxamida em função do tempo durante a degradação de PAM (a) e (b) Foto-Fenton. (c) UV/H ₂ O ₂ . ■ Oxamida. Ácidos: □ Fórmico; ● Malônico; Δ Oxálico.	98
Figura 4.29	TOC medido e calculado para PAM. TOC medido: ♦ foto-Fenton, □ UV/H ₂ O ₂ . TOC calculado: ● foto-Fenton, Δ UV/H ₂ O ₂ .	99
Figura 4.30	Curva de calibração, com padrões de PEG, desenvolvida para as análises de GPC.	101
Figura 4.31	Cromatogramas obtidos por GPC para PEG 6000, com as condições do PC, para a amostra de 60 minutos.	101
Figura 4.32	COD em função do tempo para PEG. Fotólise: ♦ Mw=6000 □ Mw=20000 g mol ⁻¹ . Comparativo de H ₂ O ₂ : ▲ Mw=6000 × Mw=20000 g mol ⁻¹ .	102
Figura 4.33	Distribuição de pesos moleculares para PEG 6000 g mol ⁻¹ . (a) Comparativo de H ₂ O ₂ (b) Fotólise.	104
Figura 4.34	Distribuição de pesos moleculares para PEG 20000 g mol ⁻¹ . (a) Comparativo de H ₂ O ₂ (b) Fotólise.	105
Figura 4.35	Cromatogramas obtidos por GPC para PEG 6000 g mol ⁻¹ , com as condições experimentais do ponto central. Processos: (a) foto-Fenton, (b) UV/H ₂ O ₂ .	109
Figura 4.36	Distribuição de pesos moleculares para PEG 6000 g mol ⁻¹ , com as condições experimentais do ponto central. Processos (a) Foto-Fenton, (b) UV/H ₂ O ₂ .	110
Figura 4.37	Cromatogramas obtidos por GPC para PEG 20000 g mol ⁻¹ , com as condições experimentais do ponto central. Processos: (a) foto-Fenton, (b) UV/H ₂ O ₂ .	112
Figura 4.38	Distribuição de pesos moleculares para PEG 6000 g mol ⁻¹ , com as condições experimentais do ponto central. Processos (a) Foto-Fenton, (b) UV/H ₂ O ₂ .	113

Figura 4.39	Cromatogramas obtidos por GPC para PEG 6000 g mol ⁻¹ , com as condições experimentais do ponto P1. Processos: (a) foto-Fenton, (b) UV/H ₂ O ₂ .	115
Figura 4.40	Distribuição de pesos moleculares para PEG 6000 g mol ⁻¹ , com as condições experimentais do ponto P1. Processos (a) Foto-Fenton, (b) UV/H ₂ O ₂ .	116
Figura 4.41	Cromatogramas obtidos por GPC para PEG 20000 g mol ⁻¹ , com as condições experimentais do ponto P1. Processos: (a) foto-Fenton, (b) UV/H ₂ O ₂ .	117
Figura 4.42	Distribuição de pesos moleculares para PEG 20000 g mol ⁻¹ , com as condições experimentais do ponto. Processos (a) Foto-Fenton, (b) UV/H ₂ O ₂ .	118
Figura 4.43	Cromatogramas obtidos por GPC para PAM 10000 g mol ⁻¹ . Processos: (a) foto-Fenton, (b) UV/H ₂ O ₂ .	117
Figura 4.44	Distribuição de pesos moleculares para PAM 10000 g mol ⁻¹ . Processos (a) Foto-Fenton, (b) UV/H ₂ O ₂ .	122
Figura 5.1	Esquema da sequência de cálculos realizada na modelagem molecular das reações.	129
Figura 5.2	Geometria do Di-etilenoglicol otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	136
Figura 5.3	Geometria do radical alquila otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	136
Figura 5.4	Geometria do radical alquilperoxila otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	136
Figura 5.5	Geometria do hidroperóxido secundário otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	137
Figura 5.6	Geometria do radical alcoxila otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	137
Figura 5.7	Geometria do etilenoglicol monoformato otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	137
Figura 5.8	Geometria dos radicais: (a) alquila primário e (b) alquilperoxila primário, otimizadas com o modelo químico HF/6-31G(d).	138

Figura 5.9	Geometria dos radicais: (a) hidroperóxido primário e (b) alcóxila primário, otimizadas com o modelo químico HF/6-31G(d).	138
Figura 5.10	Geometria da estrutura de transição da Reação 5.1, otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	138
Figura 5.11	Geometria da estrutura de transição da Reação 5.3 otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	139
Figura 5.12	Geometria da estrutura de transição da Reação 5.7 otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	139
Figura 5.13	Energias calculadas para o Radical Alquila com a estrutura otimizada com o modelo HF/6-31G(d).	150
Figura 5.14	Possíveis caminhos de reação para a poliacrilamida, considerando três locais para abstração de hidrogênio.	162
Figura 5.15	Geometria do 2-metil pentanodiamida otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	169
Figura 5.16	Geometria do radical PAM_alquila1 otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	169
Figura 5.17	Geometria do radical PAM_alquilperoxila1 otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	169
Figura 5.18	Geometria do PAM_hidroperoxido1 secundário otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	170
Figura 5.19	Geometria do radical PAM_alquila2 otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	170
Figura 5.20	Geometria do radical PAM_alquilperoxila2 otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	170
Figura 5.21	Geometria do PAM_hidroperoxido2 secundário otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	171
Figura 5.22	Geometria do radical PAM_alquila3 otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	171
Figura 5.23	Geometria da estrutura de transição para a reação 1 caminho1, PAM1_Reação1_TS, otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	171

Figura 5.24	Geometria da estrutura de transição da reação1 caminho2, PAM2_Reação1_TS, otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	172
Figura 5.25	Geometria da estrutura de transição da reação1 caminho3, PAM3_Reação1_TS, otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	172
Figura 5.26	Geometria da estrutura de transição da reação3 caminho1, PAM1_Reação3_1_TS, otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	173
Figura 5.27	Geometria da estrutura de transição da reação3 caminho1, PAM1_Reação3_2_TS, otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	173
Figura 5.28	Geometria da estrutura de transição da reação3 caminho2, PAM2_Reação3_1_TS, otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	174
Figura 5.29	Geometria da estrutura de transição da reação3 caminho2, PAM2_Reação3_2_TS, otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	174
Figura 5.30	Geometria acrilamida, otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	175
Figura 5.31	Geometria do radical alquila PAM4_Radical otimizado com o modelo químico HF/6-31G(d).	175
Figura 5.32	Geometria do radical alquila PAM3_Radical otimizado com o modelo químico HF/6-31G(d).	175
Figura 5.33	Geometria da estrutura de transição da reação de formação da acrilamida, otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).	176
Figura 5.34	Diferenças de energia eletrônica entre as estruturas de transição: ■ PAM1: Reação3_1_TS (reação 5.42) – Reação3_2_TS (5.43) ■ PAM2: Reação3_1_TS (reação 5.47) – Reação3_2_TS (5.48).	195
Figura 5.35	Geometria da acrilamida com os valores de comprimento de ligação.	197

LISTA DE SÍMBOLOS

AM1	Modelo Austin 1
B3LYP	Método híbrido HF/DTF, usando a correlação de funcional de Becke-Lee-Yang-Parr
CG	Cromatografia gasosa
CCD, CCSD	Métodos <i>Coupled Cluster</i>
CMC	Carboximetilcelulose
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COD	Teor de carbono orgânico dissolvido (mgC L^{-1})
DEG	Dietilenoglicol
DQO	Demanda química de oxigênio (mgO_2/L)
DTF	Teoria do Funcional de Densidade
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
[Fe(II)]	Concentração de íons ferrosos (mM)
HF	Hartree-Fock
[H ₂ O ₂]	Concentração de peróxido de hidrogênio (mM)
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
GPC	Cromatografia de permeação em gel
LCMS	Cromatografia líquida acoplada à massa
LSI	Intensidade de espalhamento de luz
mgC L^{-1}	Unidade de concentração mássica de carbono (mg L^{-1})
MNDO	Método: <i>modified neglect of differential overlap</i>
MP	Möller-Plesset
M _w	Massa molar média mássica (g mol^{-1})
M _n	Massa molar média numérica (g mol^{-1})
PAA	Ácido Poliacrílico
PAM	Poliacrilamida
PC	Ponto central
PEG	Polietilenoglicol
PEO	Óxido de Polietileno
PMA	Ácido Polimetacrílico
PM3	Modelo de Parametrização 3
POA	Processos oxidativos avançados

[Pol]	Concentração de polímero (PEG, PAM ou PVP) (mgC L^{-1})
PPG	Polipropilenoglicol
ppb	Concentração mássica em partes por bilhão (mg L^{-1})
ppm	Concentração mássica em partes por milhão ($\mu\text{g L}^{-1}$)
PVA	Álcool Polivinílico
PVP	Polivinilpirrolidona
QCISD	Método de Interação de Configurações Quadráticas
SPE	Extração de Fase Sólida
TOC	Carbono Orgânico Total
TST	Teoria do Estado de Transição
UV	Radiação ultravioleta
UV-A	Radiação ultravioleta na região espectral de 320 – 400nm
UV-B	Radiação ultravioleta na região espectral de 290 – 320nm
UV-C	Radiação ultravioleta na região espectral de 100 - 290nm
VIS	Espectro visível
WAO	Oxidação via Úmida (<i>Wet Air Oxidation</i>)
WVN	Correlação de funcional de Wilk, Vosko e Nusair

1. INTRODUÇÃO

A indústria no século 21, especialmente a química, tem sua atenção voltada para questões como globalização, retorno financeiro aos acionistas, uso eficiente do capital, minimização do impacto ambiental, aumento do retorno de investimentos, aumento e uso mais eficiente da pesquisa e emprego eficiente de pessoas. A indústria química alcançará estes objetivos investigando o uso e aplicações de novas tecnologias (Dixon e Feller, 1999).

Uma grande área de investimento é a pesquisa de novas tecnologias para o tratamento de agentes poluidores de origem industrial que muitas vezes são não biodegradáveis ou até biocidas. A questão ambiental tem se tornado relevante na medida em que a consciência ecológica toma força política e os órgãos governamentais passam a cobrar dos setores privados e públicos o cumprimento da legislação ambiental (Silva, 1998).

Outra nova tecnologia que tem um papel importante na indústria química é a modelagem e simulação, principalmente devido ao desenvolvimento dos computadores, o que permitiu um avanço em algoritmos e programas computacionais. Dentro desta área de modelagem e simulação a sub-área de química computacional é uma das maiores beneficiadas com tais avanços. A química computacional fornece o entendimento qualitativo do comportamento químico e estas informações podem direcionar experimentos. Por outro lado, informações quantitativas obtidas por cálculos computacionais podem ser usadas para substituir dados experimentais não confiáveis ou mesmo estimar aqueles muito difíceis de serem obtidos (Dixon e Feller, 1999).

O principal objetivo deste trabalho é a integração de uma ferramenta teórica, que é a química computacional, com o desenvolvimento experimental de uma tecnologia alternativa e não convencional voltada para o tratamento de efluentes industriais, conhecida como “Processos de Oxidação Avançados”.

O modo como a pesquisa foi conduzida e os resultados são dispostos nos próximos capítulos da seguinte forma:

- **Capítulo 2.** Revisão bibliográfica, abrangendo processos oxidativos avançados e principalmente sua aplicação aos polímeros de interesse deste

trabalho: polivinilpirrolidona (PVP), poliacrilamida (PAM) e polietilenoglicol (PEG); processo oxidativo de polímeros; modelagem molecular e cálculo de constantes cinéticas pela Teoria do Estado de Transição.

- **Capítulo 3.** Materiais e Metodologia, com a descrição do equipamento, procedimento experimental, materiais e demais informações da parte experimental.
- **Capítulo 4.** Apresenta resultados da parte experimental para os três polímeros estudados, para dois processos: UV/H₂O₂ e foto-Fenton. Está dividido em 5 partes: experimentos exploratórios; planejamento experimental e respectivos resultados, mostrando os resultados em termos de carbono orgânico dissolvido (COD) e análise estatística; análises de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC); análises de cromatografia de permeação em gel (GPC) e conclusões da parte experimental.
- **Capítulo 5.** Apresenta os resultados da modelagem molecular: escolha das moléculas representativas das cadeias poliméricas, determinação das reações modeladas para PEG e PAM e o cálculo das constantes cinéticas, terminando com as conclusões da parte de modelagem molecular.
- **Capítulo 6.** Conclusões finais do trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O crescimento populacional e o aumento por demandas industriais e agrícolas vêm agravando o problema da disponibilidade mundial de água. Se o ritmo do crescimento da poluição continuar acompanhando o da população, a Terra poderá perder 18 mil quilômetros quadrados de águas doces até 2050 (Como Cuidar da Nossa Água, 2004). A atividade industrial está, inevitavelmente, associada a uma certa degradação do ambiente, uma vez que não existem processos de fabricação totalmente limpos. A periculosidade das emissões industriais varia com o tipo de indústria, matérias usadas, processos de fabricação empregados, produtos fabricados ou substâncias produzidas que contenham componentes que afetam o ecossistema. O controle da poluição das águas envolve ampliar o alcance do tratamento dos efluentes gerados por esgotos domésticos, agricultura e indústria; descobrir substâncias menos nocivas ao meio-ambiente; o desenvolvimento de processos que produzam bens de consumo com um mínimo de rejeitos e um máximo de reciclagem e o desenvolvimento de novas tecnologias para tratamento de efluentes.

O controle da poluição das águas pode ser feito por tecnologia de transferência de fase, na qual os poluentes da fase aquosa são transferidos para a fase sólida, por exemplo, pela adição de carvão ativado. Porém a poluição não é eliminada, apenas deixa de ser veiculada pelo meio aquoso para ser transformada em resíduos sólidos ou ser emitida para a atmosfera. Também podem ser usadas tecnologias destrutivas, que se baseiam na oxidação química, podendo levar à mineralização completa da matéria orgânica, tendo como vantagem a ausência de sub-produtos e como desvantagem o alto custo de tais processos. Entretanto, esses processos de oxidação podem ser aplicados visando tratar parcialmente poluentes recalcitrantes, encaminhando-os para um posterior tratamento biológico convencional e mais barato. Neste sentido, têm sido pesquisados processos de degradação oxidativos de compostos orgânicos aplicando métodos catalíticos ou fotoquímicos geralmente chamados de processos de oxidação avançados (POA).

2.1. Processos Oxidativos Avançados

Processos Oxidativos Avançados (POA) são definidos como aqueles capazes de gerar radicais hidroxila em quantidades suficientes para oxidar as substâncias químicas presentes em efluentes. Estes processos podem ser homogêneos ou heterogêneos, e utilizar ou não a radiação UV. Alguns exemplos de POA: cavitação, gerada por meio de radiação ultra-sônica ou por constrições (Gogate e Pandit, 2001a); oxidação fotocatalítica utilizando semicondutores, por exemplo, TiO_2 , (Bhatkhande et al., 2002); reações de Fenton (Fenton, 1894) e foto-Fenton (Lei et al., 1998; Pérez et al., 2002; Teixeira et al., 2004); processos envolvendo peróxido de hidrogênio e ozônio: $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (Balcioglu e Arslan, 2001; Andreozzi et al., 2000); oxidação via úmida (Matzavinos et al., 1996); oxidação com água em estado super-crítico (Ding et al., 1996); irradiação direta do contaminante ou fotólise, irradiação com feixes de elétrons, raios X ou raios gama; descarga elétrica não térmica e oxidação química com hipoclorito (Szpyrkowicz, et al., 2001).

Os radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) são potentes agentes oxidantes, com potencial de oxidação de aproximadamente 2,80 V. Reagem de forma rápida e não seletiva com a maioria dos poluentes orgânicos em solução aquosa, degradando-os. O principal mecanismo da reação dos radicais $\text{HO}^\bullet$ é a abstração de hidrogênio (reação 2.1), formando radicais orgânicos que reagem com o oxigênio molecular gerando radicais peroxila (reação 2.2), que iniciam reações de degradação oxidativas produzindo compostos intermediários e produtos finais, podendo chegar até mesmo a CO_2 e água (Legrini et al, 1993).

Uma característica de qualquer processo de degradação, incluindo os POA, é a possibilidade de formação de sub-produtos com toxicidade maior que a do contaminante original. Mesmo que tais sub-produtos possam ser mineralizados

completamente pelos POA, as velocidades podem ser baixas, tornando o processo economicamente inviável (Chang e Young, 2000).

A seguir, serão descritos com mais detalhes os processos foto-Fenton e UV/H₂O₂, que foram os estudados neste trabalho.

2.1.1 Processo UV/H₂O₂

O processo UV/H₂O₂ usa a radiação ultravioleta para quebrar a ligação O – O do peróxido de hidrogênio e gerar os radicais hidroxila (reação 2.3), que podem oxidar a matéria orgânica (reação 2.1), iniciarem uma reação de degradação do peróxido de hidrogênio (reações 2.4 e 2.5) ou pode haver recombinação de radicais formando novamente H₂O₂ (reações 2.6 e 2.7) (Chang e Young, 2000).

O peróxido de hidrogênio é foto-reativo na faixa de comprimento de onda de 185 a 400 nm, embora comprimentos de onda na faixa de 200 a 280 nm resultem em uma produção maior de radicais hidroxila. A absortividade molar do peróxido de hidrogênio a 253,7 nm é 19,6 M⁻¹ cm⁻¹ e o rendimento quântico para a produção de HO[•] partindo de H₂O₂ é de aproximadamente 1 a 253,7, 301 e 351 nm (Chang e Young, 2000).

Quando em excesso no meio reacional, o peróxido de hidrogênio pode atuar como “seqüestrante” de radicais HO[•] (reação 2.5), por isso sua concentração deve ser cuidadosamente determinada. A magnitude do valor ótimo para a concentração de H₂O₂ depende da concentração e do tipo de efluente a ser tratado, isto é, da constante cinética de velocidade para a reação entre os radicais livres e o poluente e da

constante cinética para as reações de recombinação de radicais. A presença de compostos que absorvam fortemente a luz incidente pode levar a um aumento da quantidade de peróxido necessária para realizar a oxidação na extensão desejada. Quando não há indicações na literatura, é necessário realizar experimentos em escala de laboratório para se determinar a concentração ótima de H_2O_2 . Outras substâncias, como ácido húmico, carbonatos e bicarbonatos, também podem reagir com os radicais hidroxila, retirando-os do meio reacional, comprometendo assim a eficiência global do processo. Se a concentração desses agentes sequestrantes de radicais for muito alta pode ser necessário um pré-tratamento para reduzir seus níveis a valores que não interfiram no processo (Ku et al, 1998). O efeito de sequestrantes de radicais, principalmente os iônicos, também pode ser minimizado, operando-se a baixos valores de pH (Gogate e Pandit, 2001b).

Do ponto de vista do projeto de reatores, a modelagem cinética do processo UV/ H_2O_2 é o fator mais importante a ser desenvolvido. Um modelo cinético realista deve contemplar todas as reações fotoquímicas e químicas (o número pode estar entre 50 e 100), além de incluir efeitos da presença dos sequestrantes de radicais e da variação do pH durante o processo (Gogate e Pandit, 2001b).

Exemplos de aplicação do processo UV/ H_2O_2 em estudos de degradação de algumas substâncias são: fenol (De et al., 1997); derivados clorofenólicos (Benitez et al., 2001); benzotiazol, 2-mercaptobenzotiazol e 2-hidroxibenzotiazol (Andreozzi et al., 2001); purificação de águas subterrâneas contaminadas com tri e tetracloroetileno (Hirvonen et al., 1996); e tratamento de efluentes reais provenientes do processamento de resinas fotossensíveis para fabricação de chips (Hou et al., 2001).

2.1.2 Processo foto-Fenton

O processo Fenton, ou Fenton-térmico, descoberto em 1894 por J. H. Fenton, (Fenton, 1894), promove a oxidação de moléculas orgânicas usando um catalisador de ferro solúvel e peróxido de hidrogênio, não sendo necessárias altas pressões, altas temperaturas ou equipamentos complicados (Bigda, 1995).

Harber e Weiss (1934) propuseram um mecanismo simples para este processo, baseado em uma reação redox, em que o $Fe(II)$ é oxidado a $Fe(III)$ e o peróxido reduzido ao íon hidroxila, gerando ao mesmo tempo o radical hidroxila,

(reação 2.8) ($k_{2.8}=76 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Walling, 1975). O íon Fe(III) produzido pela reação (2.8) é reduzido na reação (2.9) ($k_{2.9}=0,01\text{-}0,02 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Walling e Goosen, 1973), porém esta etapa é mais lenta e acaba sendo o passo determinante da cinética global.

Esta reação de redução térmica apresenta as seguintes etapas, segundo Bossmann et al. (1998): formação de um complexo hidratado entre os íons $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ e H_2O_2 , conforme a reação 2.10; redução do $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ para $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ nesse complexo (reação 2.11) ($k_{2.11}=0,0201$ e $k_{-2.11}=1,2 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$); reação de transferência de elétrons, entre um segundo complexo aquoso $\text{Fe}^{3+}([\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+})$ e o radical hidroperoxila $\text{HO}_2^\bullet$ que também regenera a espécie $\text{Fe}^{2+}([\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+)$, de acordo com a reação (2.12) ($k_{2.12}=2,8 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

A reação Fenton térmica é eficiente para a remoção de poluentes orgânicos, mas requer quantidades estequiométricas de Fe (II) e é retardada após a conversão completa de Fe(II) a Fe(III). Porém, um modo de acelerar a redução de espécies contendo Fe (III) a Fe (II) é utilizando radiação UV/visível, de acordo com a reação 2.13. Deste modo a reação Fenton passa a ser designada de foto-Fenton ou Fenton foto-assistida, intensificando a degradação de poluentes orgânicos.

O mecanismo apresentado dessa forma é simplificado; de fato ele ainda é motivo de discussão e estudo entre pesquisadores. Pignatello et al. (1999) apontam a formação de um complexo entre ferro e peróxido, $[\text{FeO}_2\text{H}]^{2+}$, que absorve radiação na região visível (290-410 nm) a pH entre 2 e 3, como outro oxidante além do radical hidroxila na reação foto-Fenton. Bossmann et al. (1998) relataram a formação do íon ferrila $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ (abreviado como $\text{Fe}_{\text{aq}}^{4+}$), em vez do radical hidroxila, como o intermediário para a reação foto-Fenton, durante a degradação da 2,4 xilidina. A redução fotoquímica do $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$, no mecanismo proposto por Bossmann et al. (1998), ocorre por transferência de elétrons dentro do complexo $\text{Fe(III)-H}_2\text{O}_2$ excitado ($[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O})_4]^{+*}$) (reação 2.14).

Além de H_2O_2 , moléculas orgânicas, e mesmo intermediários formados durante a degradação, podem reduzir o Fe(III) dissolvido via mecanismo de transferência de elétrons (reação 2.15).

Kim e Vogelpohl (1998) e Nogueira et al. (1999), também caracterizam a utilização de oxalato de Fe(III) , com peróxido de hidrogênio e radiação UV/Visível como processo foto-Fenton. O oxalato possui bandas de absorção que se estendem até 570 nm, aumentando o coeficiente de absorção, e seus complexos têm maior rendimento quântico para a formação de Fe(II) , 1,2 a 313 nm, que a reação 2.14, com valor de 0,14 no mesmo comprimento de onda (Faust e Hoigné, 1990).

O processo foto-Fenton tem sido aplicado com sucesso no estudo da degradação de um grande número de substâncias, como o tratamento de herbicidas (Kaichouh, 2004), pesticidas (Pérez et al., 2006), efluentes fotográficos (Stalikas et al., 2001; Lin et al., 1998), chorume (Kim et al., 1997; Kurniavan et al., 2006), efluentes reais da indústria têxtil (Balcioglu e Arslan, 1999) inclusive o tratamento de efluentes industriais em escala piloto (em reator com volume de 500 L) (Oliveros et al., 1997).

O pH é um dos fatores cruciais que afetam as taxas de degradação no processo foto-Fenton. Para valores de pH superiores a 6 começa a ocorrer precipitação dos íons ferro na forma de hidróxidos (Kwon et al., 1999) e abaixo de 2 o peróxido de hidrogênio é protonado, originando a espécie H_3O_2^+ , que é mais estável, reduzindo a sua reatividade com os íons Fe(II) , além disso, para valores de pH muito baixo a concentração de espécies foto-ativas é baixa. Oliveros et al. (1997) encontraram como faixa ótima de operação de pH valores entre 2 e 3 para a fotooxidação da 2,4 e da 3,4-xilidina, diluída em água, pelo processo foto-Fenton. Para valores de pH em torno de 3 a espécie de Fe(III) dominante em solução aquosa é Fe(OH)^{2+} (Bauer e Fallmann, 1997), conforme pode ser visto na Figura 2.1 que mostra a especiação dos complexos de Fe(II) e Fe(III) em função do pH (Gonzalez e Braun, 1995).

Figura 2.1 – Especiação dos complexos de Fe(II) e Fe(III) em solução aquosa, em função do pH.

Como o pH de operação ótimo é ácido, pode ser necessária a neutralização do efluente se o objetivo for um posterior tratamento biológico ou mesmo o descarte do efluente tratado em matrizes ambientais. Outra preocupação visando a disposição final do efluente é a eliminação do ferro, cujo padrão de emissão estabelecido pelo

CONAMA é de 15 mg L^{-1} , o que levaria a uma etapa subsequente do processo de remoção dos íons ferro da fase aquosa.

Um dos grandes problemas para a aplicação industrial de qualquer processo oxidativo que utiliza a radiação UV é o grande custo da energia elétrica utilizada pelas lâmpadas. Baycan et al. (2005) relatam que o custo total (investimento e operação) para a remoção de 80% do carbono orgânico total de efluentes contendo fenol (1000 mg L^{-1}), é de 20 € m^{-3} , pelo processo UV/H₂O₂ num reator UV de superfície livre (UV-FSR). Bauer e Fallmann (1997) estimaram o custo total para a remoção de 13% de TOC de chorume de aterro sanitário (545 mgC L^{-1}) como U\$123,67/m³, sendo o custo energético U\$118,48/m³, pelo processo UV/H₂O₂. A utilização das radiações UV-A e UV-B, emitidas pelo sol, somadas à luz visível nos processos oxidativos (Malato et al., 1997), pode ser importante na redução dos custos operacionais.

2.1.3 Degradação de Polímeros Solúveis em Água

Polímeros solúveis em água são produzidos em grandes volumes e largamente utilizados pela indústria farmacêutica, têxtil, de papel e celulose, cerâmica, borracha e outras. Há poucos polímeros solúveis biodegradáveis. Após seu uso, dependendo de suas características e aplicação particulares, são descartados como soluções aquosas diluídas. As correntes de efluentes freqüentemente passam por uma estação de tratamento para remediação e são posteriormente liberadas no meio ambiente. Para polímeros solúveis em água, normalmente a remediação consiste em absorção em lodos ativados e uma remoção final por deposição em aterros ou incineração (Swift, 1998). Polímeros que são levados à estação de tratamento de efluentes podem permanecer em solução ou adsorver parcialmente ou completamente no componente sólido do lodo ou biomassa. Aqueles que permanecem em solução passam através da planta de tratamento e são descartados nos corpos receptores. Nenhuma das opções de recuperação de plásticos, como, por exemplo, reciclagem, é aplicada a polímeros em solução. Assim, os processos oxidativos avançados surgem como uma solução promissora de tratamentos alternativos e/ou complementares ao tratamento convencional desses efluentes.

A degradação de polímeros solúveis tem sido estudada por processos oxidativos ou biológicos, buscando-se microorganismos específicos capazes de degradar determinado polímero ou através de um processo anaeróbico. Teixeira et al. (2004) conseguiram remediar emulsões aquosas diluídas contendo polidimetilsiloxanos (silicones), utilizando o processo foto-Fenton. O mesmo processo foi empregado com êxito para tratamento de soluções de álcool polivinílico (PVA) com concentrações simulando efluentes da indústria têxtil brasileira (Giroto et al., 2006). Imamura et al. (1981), estudaram a degradação de polipropilenoglicol (PPG), álcool polivinílico; ácido poliacrílico (PAA) e carboximetilcelulose (CMC) por oxidação via úmida. Kaczmarek et al. (1998), empregaram H_2O_2 , $FeCl_3$ e radiação UV para degradar ácido poliacrílico e ácido polimetacrílico (PMA). Estes são alguns exemplos de pesquisa que tem sido feita com o objetivo de degradar polímeros solúveis.

A escolha dos polímeros estudados neste trabalho foi baseada nos seguintes critérios: sua degradação já estar sendo estudada por um processo alternativo e possuir unidades de repetição com estruturas diferentes. Este segundo quesito visando estudar a influência no processo de oxidação, de diferentes grupos laterais e a presença de um heteroátomo na cadeia principal, por exemplo, levando a um ataque preferencial dos radicais hidroxila a determinados pontos. Assim, os polímeros escolhidos foram polietilenoglicol (PEG), que possui a estrutura mais simples, poliacrilamida (PAM) e polivinilpirrolidona (PVP). Será feita, portanto, uma revisão mais detalhada de cada um deles.

2.1.3.1 Polietilenoglicol (PEG)

Etilenoglicol e seus oligômeros e polímeros são usados na produção de substâncias tais como surfactantes, explosivos, cosméticos, fluidos para transferência de calor, lubrificantes solúveis em água para a indústria têxtil, solventes e plásticos. Polietilenoglicol (PEG) também foi detectado por Swisher (1970), como um produto da biodegradação de surfactantes não iônicos de cadeias lineares alquílicas.

Métodos biológicos, que são usualmente adotados para o tratamento de efluentes, não podem ser satisfatoriamente empregados para a eliminação de polietilenoglicol de alto peso molecular. A efetividade do processo de degradação

biológica é fortemente ou quase completamente reduzida para cadeias poliméricas que excedem 10 unidades monoméricas (Andreozzi et al., 1996). Haines e Alexander (1975) estudaram a degradação aeróbica de PEG isolando um microorganismo do solo, *Pseudomonas aeruginosa*, capaz de degradar PEG-400 (1% m/m) em 5 dias e PEG-1000, na mesma concentração, em 10 dias. Porém, para PEG-20000 não foi mostrada a extensão da degradação. Watson e Jones (1977) estudaram o efeito do peso molecular do PEG (200 mg L^{-1}) em sua biodegradabilidade, causada por três tipos de bactérias: *Acinetobacter* SC 25, *Pseudomonas* KW 8 e *Flavobacterium* BT 1, isoladas de águas de esgoto. A velocidade de crescimento de todas as bactérias isoladas foi muito baixa e foram necessários em média 15 dias para obter-se uma degradação baixa, mesmo testando-se outros substratos. PEG-4000 não foi biodegradado, apenas PEG com pesos moleculares menores. A degradação anaeróbica de PEG também foi estudada por Dwyer e Tiedje (1983), utilizando *Methanogenic Consortia* obtida de lodo de esgotos. Esses autores conseguiram 82% de degradação do PEG-20000 ($0,1 \text{ mM}$) em 12 dias e verificaram que a taxa de degradação foi inversamente proporcional ao número de unidades de etilenoglicol presentes na molécula. Nakamiya et al. (1997) degradaram PEG-4000000 (1 g L^{-1}) em 1 hora, com a enzima hidroquinona peroxidase ($1,2 \text{ unidades mL}^{-1}$) extraída de uma bactéria do solo (*Azotobacter beijerinckii* HM 121), peróxido de hidrogênio (5 mM) e tetrametil hidroquinona ($5 \text{ }\mu\text{M}$). No mecanismo proposto a enzima reage com o peróxido de hidrogênio para gerar radicais hidroxila e estes reagem com a tetrametil hidroquinona para formar o radical tetrametilsemiquinona que somente então abstrairia hidrogênio das cadeias poliméricas.

Um consenso entre os autores que estudaram a degradação biológica de PEG é que o aumento do peso molecular diminui a taxa de biodegradação, tornando PEG de alto peso molecular praticamente não biodegradável. Assim, uma alternativa interessante seria o emprego de um pré-tratamento para quebrar as cadeias maiores em oligômeros e outros compostos não poliméricos que podem ser mais facilmente biodegradados.

Suzuki et al. (1978) empregaram ozonização como um pré-tratamento, diminuindo o peso molecular do PEG de 8000 (800 mgC L^{-1}) para 250 em duas horas. Após a ozonização, 0,2% da solução ozonizada (substrato), 10 g de lodo

fresco do leite de um rio (inóculo) e alguns sais, totalizando 250 mL de solução, foram cultivados a 37 °C, resultando numa queda de carbono orgânico dissolvido de 75% após 5 dias de incubação e de 95% após 20 dias. Andreozzi et al. (1996) estudaram a fragmentação oxidativa de PEG por ozônio, utilizando dois compostos modelos: etilenoglicol (3,3 mM) e dietilenoglicol (5,5 mM), obtendo remoção total do DEG a pH 8 em 90 minutos de reação. Os autores propõem um mecanismo cinético radicalar para altos valores de pH.

Mantzavinos et al. (1996) utilizaram oxidação via úmida (WAO *wet air oxidation*) para a oxidação de PEG de vários pesos moleculares (1 g L⁻¹), sendo o maior de peso 35000, diminuindo até oligômeros e etilenoglicol. Empregaram pressão total de 10MPa, temperaturas de 383, 403, 423 e 463 K com pressão parcial de oxigênio de 3 MPa e temperatura de 513 K com pressão parcial de oxigênio de 2 MPa. Foi obtida para o PEG-10000 remoção do carbono orgânico total (TOC) de 80% a 513 K em 240 minutos de reação. A temperaturas menores o TOC apresentou um patamar a partir de 5 minutos, não passando de 20% de remoção. Resultados de cromatografia de permeação em gel (GPC) mostraram que o PEG foi quebrado em frações oligoméricas e análises de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) detectaram a formação de ácidos orgânicos. Com o objetivo de caracterizar os intermediários formados para integrar o processo de oxidação via úmida a um posterior processo biológico Mantzavinos et al. (2000a) utilizaram PEG-10000 (1 g L⁻¹) como um composto modelo para um processo contínuo. Posteriormente um sistema de separação por membrana foi intercalado entre o pré-tratamento com WAO e o tratamento biológico final (Mantzavinos et al, 2000b). Os produtos que não foram suficientemente oxidados ficaram retidos na membrana e foram reciclados para o reator de WAO e o permeato foi submetido à oxidação biológica. Após 0,5 hora de tempo de residência no reator de WAO (403 K, 10 MPa, pressão parcial de O₂ 3MPa) o efluente foi filtrado com uma membrana AFC 40, com limite de exclusão de peso molecular de 300 g mol⁻¹. Para o processo biológico foi utilizada uma cultura mista isolada de uma estação de tratamento de Sevilha (Espanha) que foi adaptada por mais de 2 anos ao PEG-10000. Após a filtração foram obtidos até 60% de remoção de TOC com 1,5 h de tempo de retenção no processo biológico e 92% com 6 horas. Além de reter os compostos orgânicos acima de um certo peso

molecular, a membrana deve ser estável ao ataque químico pelo efluente; resistente à oxidação pelos agentes oxidantes presentes na corrente vinda do processo WAO e também deve suportar altas temperaturas.

O processo foto-Fenton e UV/H₂O₂ foram utilizados por McGinnis et al. (2000), para a degradação de etilenoglicol (EG), um dos possíveis subprodutos da degradação do PEG. A concentração de EG foi variada de 50 a 1000 mg L⁻¹, de Fe(III) de 2 a 100 mg L⁻¹ e a concentração de H₂O₂ foi de 500 mg L⁻¹ para todos os experimentos. Vários ácidos orgânicos foram identificados como intermediários da degradação nos processos. Os melhores resultados de remoção de TOC foram obtidos para o processo UV/H₂O₂ e os autores ressaltam a importância de otimizar as variáveis no processo foto-Fenton para aumentar a produção de radicais hidroxila.

2.1.3.2 Poliacrilamida (PAM)

A família de polímeros e copolímeros de poliacrilamida é um grupo altamente versátil, usado em muitas aplicações, incluindo floculante para o tratamento de água potável, operações em campo petrolífero, retenção de água em solo arenoso, processo de recuperação de carvão, refinarias de açúcar, minas de lixiviação mineral, gel para eletroforese, floculantes na manufatura de papel e adesivos, cimento usado como barreira contra infiltração de água subterrânea e aplicações biomédicas. Uma maior aplicação é como redutor de espalhamento de jato usado em aplicações de herbicidas. O polímero aumenta a viscosidade da solução de herbicida, permitindo uma aplicação mais uniforme e também aumentando o tempo de contato com o vegetal (Vers, 1999; Caulfield et al., 2002).

Entretanto a neurotoxicidade do monômero acrilamida leva a algumas considerações e relutância para aceitar a poliacrilamida como um material seguro, particularmente se o polímero entrar em contato direto com fluidos corporais (ex. diálise renal, filtração sangüínea etc.) ou quando o polímero é usado para fazer produtos terapêuticos. Há uma longa discussão a respeito da possibilidade da acrilamida residual presente no material polimérico e se a poliacrilamida pode degradar e voltar ao monômero (Caulfield et al., 2002).

Acrilamida é um irritante agudo dos olhos, pele e trato respiratório. Pode ser absorvida por todas as rotas de exposição, incluindo intravenosa, intramuscular,

intraperitoneal, subcutânea, oral e dérmica. Em animais superiores, uma vez absorvida, a acrilamida causa danos no sistema nervoso central, produzindo axonopatia central/periférica ascendente. A axonopatia é caracterizada pela interrupção das funções sensoriais, motoras e autonômicas dos tratos periféricos e ascendentes da corda espinhal, sua severidade e extensão dependem do nível de intoxicação. Acrilamida tem sido classificada pela Agência de Proteção Ambiental Americana (*U. S. Environmental Protection Agency EPA*) como um provável carcinogênico do grupo B2. A EPA recomenda como dose segura de exposição ou referência para a acrilamida 0,0002 ppm, que é freqüentemente cotada como 0,3 ppb (Caulfield et al., 2002). No Brasil o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabelece como limite para descarte de acrilamida em águas doces do tipo I a concentração de 0,5 ppb.

As duas principais áreas de preocupação associadas com o uso da poliacrilamida são a presença de monômero residual no produto polimérico e a possível formação de acrilamida ou outras toxinas originadas por algum mecanismo de degradação da poliacrilamida. Poliacrilamida não é tóxica a nenhum tipo de organismo, entretanto é suscetível a diferentes processos degradativos dependendo da natureza do polímero, impurezas presentes e condições a que ele é exposto. Reações de degradação são geralmente irreversíveis e alteram as propriedades físicas e químicas do polímero. Os subprodutos da degradação também são de interesse porque eles podem contribuir para a toxicidade do sistema degradado.

Smith et al. (1996) estudaram a degradação de um espessante, PATA, formulado com poliacrilamida (Nalco Chemical Company) e água destilada juntamente com um herbicida, glifosato (Monsanto) sob condições de luz, temperatura e pH simulando as condições ambientais às quais tais soluções são expostas quando utilizadas na agricultura. Os autores relatam que a concentração de acrilamida, presente inicialmente nas amostras, permaneceu constante ou aumentou para a mistura glifosato-PATA, sugerindo que o glifosato poderia promover a degradação da poliacrilamida em acrilamida. Em um trabalho subsequente, Smith et al. (1997) estudaram o efeito de condições ambientais reais, expondo as soluções glifosato-PATA, em garrafas de vidro cobertas com plástico, por seis semanas. Os autores detectaram um aumento na concentração de acrilamida tanto para as soluções

contendo a mistura glifosato-PATA, como para as soluções de PATA, sugerindo que a poliacrilamida degradou em acrilamida.

Em 1999, Leonard M. Ver Vers da Nalco Chemical Company (Vers, 1999) desenvolveu um método de HPLC para analisar acrilamida. O autor repete os experimentos de Smith et al. (1997) e conclui que a poliacrilamida não degrada em acrilamida, mesmo na presença de glifosato e que a acrilamida detectada é residual do processo de polimerização. Vers critica o método analítico usado por Smith, desde a falta de filtração da amostra até a interferência de ácido acrílico residual da polimerização e do próprio glifosato na análise cromatográfica. Estes resultados são controversos, uma vez que o polímero é usado em aplicações industriais e agrônômicas em que está diretamente exposto à luz solar.

Caulfield et al. (2003) estudaram a estabilidade de PAM polimerizada com quatro diferentes iniciadores, sob aquecimento e radiação UV. Especial atenção foi dada à purificação da PAM sintetizada, retirando-se toda a acrilamida residual através de três precipitações com metanol seguidas de bromação. Soluções de PAM 1% m/m mantidas em um banho a 95 °C por 15 dias não liberaram acrilamida. Porém quando exposta à radiação UV (254 nm), PAM liberou 50 ppm de unidades monoméricas em 10 dias, o que foi atribuído à cisão aleatória da cadeia.

Há poucos trabalhos na literatura relatando a biodegradação de poliacrilamida de alto peso molecular. Nakamiya e Kinoshita (1995) isolaram dois microorganismos do solo, *Enterobacter agglomerans* e *Azomonas macrocytogenes*, conseguindo uma redução de TOC de 20% após 27 horas de incubação e o peso molecular foi diminuído de 2 milhões para 500000. A enzima hidroquinona peroxidase (1,2 unidades mL⁻¹) também foi utilizada por Nakamiya et al. (1997), para degradar poliacrilamida (1 g L⁻¹), conseguindo a diminuição do peso molecular de 2000000 para menos de 1000 em 30 minutos, com peróxido de hidrogênio (5 mM) e tetrametil hidroquinona (5 µM).

O pré-tratamento por ozonização de PAM seguido de um tratamento biológico foi estudado por Suzuki et al. (1978). Foi conseguida uma redução do peso molecular de PAM (800 mgC L⁻¹) de 280000 para 340 com 4 horas de ozonização, porém a biodegradabilidade da solução ozonizada piorou se comparada à do polímero antes do pré-tratamento. Produtos da ozonização de peso molecular de

aproximadamente 100 quase não sofreram biodegradação com 8 dias de incubação. Os autores sugerem que a baixa biodegradabilidade da poliacrilamida não só se deve ao alto peso molecular do polímero, mas também à sua estrutura molecular, que contém grupos amida.

Suzuki et al. (1979) ozonizaram soluções aquosas de poliacrilamida de concentração 0,1 e 1% m/m sob radiação UV com uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão. Houve uma remoção de TOC de 80% em 7,5 horas de reação e a degradação da cadeia principal foi acompanhada pela formação de formaldeído (detectado por colorimetria) e grupos carbonila, indicada pelo aumento da absorção ótica na região de 265 nm. Além disso, a formação de ácido oxâmico e oxamida foi detectada por infravermelho. Os autores sugerem que estes produtos finais são formados através de uma reação em cadeia radicalar iniciada pela abstração do átomo de hidrogênio terciário da cadeia de PAM pelos radicais hidroxila.

A degradação oxidativa de soluções diluídas de PAM (1 g L^{-1}) induzida por radicais livres gerados por radiólise pulsada (16 MeV) foi estudada por Gröllmann e Schnabel (1982). Também foram detectados acrilamida, oxamida e formaldeído durante a oxidação. Uma interessante análise da influência do oxigênio na oxidação foi realizada comparando-se experimentos feitos em soluções que foram previamente borbulhadas com oxigênio por 10 minutos e soluções saturadas com argônio. As soluções saturadas com oxigênio sofreram quebra de cadeia, detectada por uma diminuição da intensidade de espalhamento de luz; as soluções saturadas com argônio apresentaram aumento da intensidade do espalhamento de luz provocado por reações cruzadas.

Ramsden e McKay (1986) estudaram a degradação de PAM (0,5% m/m em solução aquosa) pelos reagentes de Fenton: Fe(II) (1, 10, 20 e 50 ppm) e H_2O_2 com concentrações iguais às de Fe(II). Os resultados da degradação foram acompanhados por viscosimetria da solução, uma vez que a redução da viscosidade reflete a diminuição do peso molecular do polímero. Mesmo concentrações de Fe(II) tão baixas quanto 1 ppm já tornaram o fluido newtoniano e não pseudoplástico. A adição de seqüestrantes de radicais hidroxila resultou num aumento da viscosidade na medida em que Fe(II) era oxidado pelo peróxido, formando Fe(III), e reagia com o

polímero não degradado. Uma possibilidade levantada é a de que Fe(III) possa se coordenar com os grupos amida de moléculas adjacentes.

Alguns trabalhos buscaram a quebra de PAM com o objetivo de adequar a distribuição de pesos moleculares de amostras comerciais para aplicações específicas. Kurenkov e Tazieva (1994) promoveram a degradação da PAM 0,4% m/m, utilizando os agentes oxidantes: persulfato de potássio, persulfato de amônio e $\text{H}_2\text{O}_2\text{-FeSO}_4$, com relação de concentração agente oxidante/PAM variando de 1 a 5. Medidas viscosimétricas mostraram uma redução do peso molecular médio de $5,3 \times 10^6$ para 2×10^5 em 4 horas de reação, a 50 °C. Os autores explicam o processo por um mecanismo de quebra estocástico, sem despolimerização, acompanhado de quebra da cadeia principal. Gao et al. (1999) obtiveram resultados semelhantes utilizando persulfato de sódio, potássio e peróxido de hidrogênio para degradar PAM de peso molecular $1,2 \times 10^7$ (0,4-0,8% m/m). O efeito da recombinação de radicais, diminuindo a degradação, foi observada para altas concentrações de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0,05962 mol L^{-1}). Yen e Yang (2003) realizaram a degradação ultra-sônica de soluções aquosas de PAM (0,75 g dL^{-1} ; 30 °C) obtendo uma redução no peso molecular de $2,7 \times 10^6$ para $5,6 \times 10^5$ em 64 minutos de reação.

2.1.3.3 Polivinilpirrolidona (PVP)

Polivinilpirrolidona (PVP) tem aplicações muito amplas, por exemplo, na indústria de cosméticos (*spray* para cabelo), farmacêutica (cápsula para comprimido), medicina (extensor do plasma sangüíneo), indústria de construção civil (material impermeabilizante, madeira compensada), adesivos, membranas seletivas, eletrotécnica e eletro-óptica.

Trimpin et al. (2001) caracterizaram por espectrometria de massa PVP (10 mg L^{-1}) durante o processo de degradação biológico conduzido em um bio-reator de leito fixo. Após 30 dias de reação não houve oxidação dos grupos terminais e nem alteração nas unidades monoméricas de PVP, indicando a baixa biodegradabilidade deste polímero. Os autores realizaram um teste de adsorção misturando-se lodo seco de esgoto com uma solução de PVP (100 mg L^{-1}) na razão de 500:1 em massa. Após 1 hora a concentração de PVP presente no sobrenadante era de 10 mg L^{-1} e após 2,5 horas de 1 mg L^{-1} mostrando a rápida adsorção do PVP no lodo de esgoto. Além

disso, análises de GPC detectaram apenas oligômeros após 1 hora, indicando que as frações maiores adsorvem preferencialmente.

Soluções diluídas de PVP foram submetidas a radiólise pulsada (6 MeV, 1-3 μ s) e analisadas por espalhamento de luz, por Rosiak et al. (1990). Em soluções de PVP (0,028 mol L⁻¹) saturadas com argônio foram identificadas predominantemente reações de recombinação de radicais e para soluções saturadas com O₂ (PVP 0,015 mol L⁻¹) reações de degradação. Foram detectados dois tipos de radicais, um com sítio radicalar localizado na cadeia principal, responsável pela quebra da cadeia principal e diminuição do peso molecular, e o outro no anel pirrolidínico.

Panarin e Gravirova (1997) estudaram a degradação de PVP (0,6% m/m), sob ação do H₂O₂ (0,018% m/m) a temperaturas de 40, 60 e 80 °C. Houve diminuição do peso molecular de 5×10^5 para $1,2 \times 10^5$ em 4 horas de reação a 80°C. Os autores concluem que PVP sofre oxidação, com quebra da cadeia principal, o que foi indicado pelo aumento dos grupos carboxila (COOH). O aumento da temperatura aumentou a velocidade de degradação.

A foto-degradação de soluções aquosas de PVP (1% m/m) na presença de H₂O₂ (1% m/m) ou FeCl₃ (1% m/m) foi estudada por Kaczmarek et al. (1998). Foi empregada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (125 W). No sistema PVP/H₂O₂ o peso molecular diminuiu 96% em 4 horas de irradiação e, no sistema PVP/FeCl₃, 70%. Observaram a formação de gel, atribuído a ocorrência de reações cruzadas, após 30 minutos de reação para o sistema PVP/H₂O₂, atingindo 7% m/m em 1 hora de reação. A iniciação da degradação por radicais livres gerados pelo H₂O₂ e a rápida oxidação das macromoléculas são apontados como causa principal da maior degradação no caso PVP/H₂O₂.

Horikoshi et al. (2001) utilizaram o processo TiO₂/UV para degradar PVP. Partículas de TiO₂ (100 mg) e PVP (10 mg) em dispersão aquosa (50 mL) foram sonicadas por 5 minutos, depois purgadas com excesso de oxigênio por 15 minutos e então irradiadas com uma lâmpada de vapor de mercúrio (75 W), sob agitação magnética. Análises de GPC mostraram a diminuição da distribuição de pesos moleculares, com um pico indo de 18641 para 3329 g mol⁻¹ e outro de 1437 para 566 g mol⁻¹, em 2 horas de reação. Os resultados mostraram que primeiramente ocorre a adsorção de PVP nas partículas de TiO₂ através da função N-C=O do grupo lateral

(anel pirrolidínico), seguida da reação foto-oxidativa dos anéis laterais e formação de amina primária (metilamina) e ácido propanóico como intermediários. Devido à adsorção da cadeia principal de PVP nos agregados de TiO_2 , os sítios ativos do catalisador foram cobertos e não houve foto-oxidação dos intermediários, mesmo durante alguns dias de irradiação.

2.2 Degradação Oxidativa de Polímeros

Após a abstração de hidrogênio pelos radicais hidroxila, gerados nos processos oxidativos avançados, há a formação de um radical orgânico que reage com o oxigênio molecular e inicia-se uma cadeia de reações de degradação oxidativa. As reações e radicais envolvidos na degradação oxidativa de polímeros são descritas a seguir com base principalmente em Jellinek (1978).

2.2.1 Mecanismo de Radicais Livres na Autoxidação

A degradação oxidativa de polímeros é uma reação radicalar, ou seja, acontece por mecanismo de radicais livres, consistindo de três importantes passos:

Iniciação

É a etapa de produção de radicais livres, que pode ser iniciada térmica, fotoquímica, mecanicamente ou por radiação por fontes com alta energia, como os raios gama. A eficiência da produção de radicais é normalmente menor que 1 devido ao efeito gaiola (*cage effect*). Os radicais livres que escapam da gaiola reagem imediatamente com oxigênio para formar radicais peroxila e, assim, iniciar a cadeia oxidativa.

O efeito gaiola é um importante fenômeno no passo de iniciação de polímeros em meios com alta viscosidade. Isso porque os radicais tornam-se menos móveis com o aumento da viscosidade do meio e radicais geminados produzidos muito próximos têm uma maior chance de se recombinar antes de se difundirem até as moléculas orgânicas.

Outra fonte de produção de radicais é a decomposição térmica do alquil hidroperóxido, ROOH (reação 2.16), originando radicais alcóxila RO•. A energia de dissociação da ligação oxigênio-oxigênio do alquil hidroperóxido é relatada como da ordem de 42 kcal mol⁻¹ (Benson, 1964), e, dessa forma, a decomposição unimolecular ocorre predominantemente na decomposição térmica do alquil hidroperóxido.

Se a concentração de hidroperóxido for superior a 1,9 M (Jellinek, 1978), sua decomposição procede via um estado de transição ligado com hidrogênio (reação 2.17).

Propagação

Tão logo um radical alquila ($\text{R}^\bullet$) é gerado pela reação de iniciação, ele quase sempre reage facilmente com oxigênio. O próprio oxigênio é um di-radical e a reação de um radical alquila com oxigênio é praticamente uma ligação de radicais.

A constante de velocidade para as reações de oxigênio com a maioria dos radicais alquila, aproximadamente $10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, é da mesma ordem de grandeza para a interação de dois radicais alquila.

A estabilidade dos radicais peroxila ($\text{RO}_2^\bullet$) em relação à dissociação depende da força da ligação formada entre o radical $\text{R}^\bullet$ e o oxigênio. A força da ligação para alquila- $\text{OO}^\bullet$ é da ordem de $26 - 19 \text{ kcal M}^{-1}$.

A abstração de hidrogênio do substrato, pelos radicais alquilperoxila, é o passo mais importante e determinante da velocidade na autoxidação.

Alguns fatores afetam a reação dos radicais alquilperoxila, como, por exemplo, efeito estérico, polaridade e efeito do solvente. Em geral, radicais primários e secundários parecem ser muitas vezes mais reativos à abstração de hidrogênio que radicais terciários, devido a efeitos de impedimento estérico. A reatividade do radical

peroxila aumenta com o aumento da capacidade de retirada de elétrons do substituinte α . Por isso, radicais acilperoxila são muito reativos à abstração de hidrogênio, devido à grande facilidade de oxidação dos aldeídos. Embora o efeito da polaridade do solvente seja muito menor em reações radicalares que em reações iônicas, ele ainda tem um importante papel na determinação da velocidade e da rota de algumas reações radicalares. O efeito da polaridade do solvente na velocidade de oxidação de hidrocarbonetos tem sido estudado por vários grupos e foi observado que a velocidade de oxidação aumenta, em geral, com o aumento da constante dielétrica do meio. O aumento da velocidade de oxidação é explicado principalmente pela contribuição da solvatação do estado de transição dipolar envolvido no passo de propagação. Outra questão importante é a formação de pontes de hidrogênio dos radicais peroxila com grupos hidroxila ou mesmo intramoleculares, o que os torna menos reativos para abstração de hidrogênio.

Embora a reação de propagação 2.19 normalmente ocorra por uma abstração de hidrogênio intermolecular, ela também pode ser intramolecular através da formação de um intermediário cíclico de transição, especialmente para baixas concentrações do polímero. Reações intramoleculares são importantes na oxidação de polímeros de cadeia ramificada, enquanto que as intermoleculares dominam no caso de polímeros de cadeia reta (Mantzavinos et al., 1996).

Radicais alcóxila são importantes transferidores de cadeia na auto-oxidação, pois podem abstrair hidrogênio ou causar quebra. A importância relativa destas duas reações competidoras é dependente das variáveis reacionais, como temperatura, concentração e reatividade dos doadores de hidrogênio e solvente. Walling e Wagner, (1964) verificaram que solventes polares e olefínicos aceleram a quebra, enquanto a abstração de hidrogênio foi relativamente indiferente ao solvente.

A solubilidade dos polímeros em solventes também é um importante fator. Polímeros tornam-se expandidos em bons solventes e enrolados em solventes pobres. Outro efeito do solvente é devido à viscosidade. Com o aumento da viscosidade do meio, a mobilidade dos radicais diminui e isso pode afetar a velocidade e a rota da oxidação.

A abstração de hidrogênio de polímeros por radicais alcóxila e peroxila é um passo importante na determinação da velocidade de oxidação dos polímeros.

Numerosos dados indicam que a reatividade do hidrogênio para radicais livres aumenta na ordem: primário < secundário < terciário, de acordo com a diminuição da energia de dissociação da ligação. O átomo de hidrogênio em polímeros também tem a mesma tendência para sua reatividade.

A reatividade aparente de polímeros com radicais alcóxila é em geral menor que a de seus compostos modelo, principalmente devido à configuração helicoidal de polímeros em solução. Poliestireno de alto peso molecular deve ter uma reatividade menor devido à menor fração de hidrogênios abstraíveis expostos ao ataque de radicais.

Terminação

Na maioria das condições experimentais, a etapa de terminação na autooxidação ocorre quase exclusivamente pela reação de dois radicais peróxila (reação 2.20), desde que a reação dos radicais alquila com o oxigênio molecular seja muito rápida. Entretanto, a pressões de oxigênio muito baixas, abaixo de 1 atm (Bateman e Morris, 1953) ou quando o radical alquila é muito estável para o oxigênio as reações 2.21 e 2.22 passam a ser importantes.

Na presença de radicais hidroxila e hidroperoxila as seguintes reações podem ocorrer:

As constantes de velocidade de terminação de cadeia aumentam ao longo da série: peroxila terciário < peroxila secundário < peroxila primário. A lenta reação para o peroxila terciário é devida principalmente ao fato de que a decomposição do intermediário tetróxido em radicais alcóxila necessita de uma energia de ativação significativa. As diferenças nas constantes de reação para reações mútuas entre radicais peroxila são devidas a diferenças na energia de ativação para decomposição do tetróxido.

2.2.2 Produtos da Oxidação de Polímeros

É crucial para a elucidação da natureza da reação de oxidação o conhecimento dos produtos da reação dos polímeros. Isto é também importante do ponto de vista da poluição secundária causada pelos polímeros fotodegradáveis. Os produtos e suas distribuições dependem da conversão e das variáveis experimentais como temperatura, taxa de iniciação, comprimento de cadeia, presença ou ausência de catalisadores metálicos ou luz, mecanismo de oxidação etc. Uma vez que os produtos da oxidação primária são normalmente mais facilmente oxidados que os polímeros de origem, numerosos tipos de produtos podem ser formados com o aumento da conversão.

O mais importante produto primário da propagação, especialmente sob condições brandas, é hidroperóxido, como observado na oxidação de muitos hidrocarbonetos simples.

A dissociação homolítica do hidroperóxido na ligação do peróxido pode tornar-se importante a altas temperaturas e na presença de luz. A degradação induzida por radicais oxila e íons de metais de transição também é muito significativa.

Aldeídos, álcoois, cetonas e ácidos são produtos importantes da oxidação de polímeros e também de hidrocarbonetos simples. Estes são formados nas etapas de propagação e nas reações de terminação. Álcoois podem ser formados pela abstração de átomos de hidrogênio por radicais alcóxila e na interação de terminação de radicais peroxila. Aldeídos podem ser formados pela desidratação de hidroperóxidos primários, interações de terminação de radicais peroxila primários e abstração de

hidrogênio de radicais acila. Cetona pode ser produzida pela cisão β de radicais alcóxila e interações de terminação de radicais peróxila. Ácido é o maior produto da oxidação de aldeído e sua interação com álcool forma éster.

Mecanismos sugeridos para oxidação de PEG, PAM e PVP

Gröllmann e Schnabel (1980), estudaram a degradação de PEO¹-4000000, ($0,011 - 0,057 \text{ mol L}^{-1}$) promovida por radiólise pulsada (16 MeV, 100 ns), em soluções aquosas e de acetonitrila saturadas com O_2 ou com argônio. O seguinte mecanismo foi sugerido:

Abstração de hidrogênio:

Formação dos radicais alquilperóxila ($\text{PO}_2\cdot$):

Formação dos radicais alcóxila ($\text{PO}\cdot$):

Quebra da cadeia principal (decomposição dos radicais alcóxila), formando um polímero de cadeia menor (F_1), e um radical polimérico ($\text{F}_2\cdot$):

O radical polimérico formado pela reação 2.29 também pode sofrer reações do tipo:

¹ Geralmente a demoninação óxido de polietileno (PEO) se refere a polietilenoglicóis (PEG) com pesos moleculares maiores que 20000 (Harris, 1992)

Com análises de intensidade de espalhamento de luz (LSI), Gröllmann e Schnabel (1980) concluíram que na irradiação de soluções aquosas de PEO, para baixas concentrações de oxigênio, ocorrem os processos de rompimento da cadeia principal e de formação de ligações cruzadas. Já em soluções saturadas com O₂ ocorre apenas rompimento da cadeia principal. Também inferiram da análise de LSI, que a quebra da cadeia principal ocorre como consequência de uma reação bimolecular, que é a reação 2.28 cuja velocidade é bem menor que a das reações 2.27 e 2.29. Os autores também sugerem que, devido à distribuição heterogênea de radicais no sistema, o mecanismo deve ser elucidado utilizando-se um método cinético estocástico e não determinístico.

Mantzavinos et al. (1996) estudaram a oxidação via úmida do PEG e propuseram o mecanismo descrito a seguir. O primeiro passo nas reações foto-oxidativas é a abstração de hidrogênio da cadeia por radicais formados em processos de oxidação avançados ou por excitação fotônica de espécies cromóforas, gerando um radical polimérico alquila (reação 2.34).

O radical alquila reage com oxigênio, formando o radical alquilperoxila, (reação 2.35), que abstrai hidrogênio de moléculas originais, formando hidroperóxidos secundários (reação 2.36). A degradação térmica e fotoquímica desses hidroperóxidos forma radicais alcóxila (reação 2.37).

A principal rota de evolução dos radicais alcoxila é a cisão β com formação de éster fórmico e macroradicaís (reação 2.38).

Os macroradicaís são oxidados formando radicais hidroperoxila (reação 2.39) e abstraem hidrogênio de cadeias originaís, formando hidroperoxídós primários (reação 2.40). Estes se decompõem formando radicais alcoxila primários (reação 2.41), que se fragmentam formando aldeídós (reação 2.42) e posteriormente ácidos carboxílicos.

O radical formado em (2.42) pode fragmentar, formando oligômeros e etilenoglicol), ou sofrer abstração de hidrogênio e formar compostos de natureza aldeídica (reação 2.43).

Morlat et al. (2001) estudaram a foto-oxidação de filmes de PEO sob irradiação a comprimentos de onda longos ($\lambda > 300$ nm) na presença de oxigênio, a 35 °C. Os resultados foram comparados com experimentos de termo-oxidação a 50 °C. Foi averiguado que na termo-oxidação foram formadas iguais quantidades de formatos e ésteres, enquanto na foto-oxidação a proporção foi de 5:1.

O mecanismo proposto pelos autores é similar ao de Mantzavinos et al. (1996), com a diferença de duas outras possíveis reações dos radicais alcóxila. Uma delas é a reação com radicais hidroxila, através de uma reação de gaiola, (*cage reaction*) formando funções éster (reação 2.44). A segunda é a abstração de hidrogênio de uma cadeia polimérica, formando um hemiacetal que é termodinamicamente instável e se decompõe formando álcoois e ácidos carboxílicos (reações 2.45 e 2.46).

Em 2003, Morlart e Gardet repetiram os experimentos de irradiação ($\lambda > 300$ nm, 20 °C) do PEO, agora em solução aquosa (1 e 10%), na presença de oxigênio a pH 3, 8 e 12, durante 520 horas de irradiação. A pH 12 não houve modificação da distribuição de pesos moleculares nem detecção de produtos. Para pH 8 houve quebra de cadeias e foram detectados três produtos: ácido fórmico, grupos terminais formato e éster, sendo a proporção éster:formato de 3:1. A pH 3 só houve quebra de cadeias e detecção de produtos após um período de indução de 50 horas de irradiação, com bandas características de formato e éster muito menores que as detectadas a pH 8. A principal diferença dos produtos detectados para o polímero no estado sólido e em solução foi a formação de ácido fórmico em pH neutro. Os autores não propõem outro mecanismo para as reações em solução e afirmam que seus resultados não permitem concluir que os mecanismos sejam os mesmos para as duas situações. Apesar da especulação da importância de reações iônicas, fica aberta a questão da reatividade próxima para o estado sólido e para soluções a pH ácido e neutro, uma vez que somente reações radiculares ocorrem no polímero sólido.

Gröllmann e Schnabel (1982) estudaram a degradação oxidativa por radiólise pulsada da poliacrilamida. Os autores mostram que, diferentemente do óxido de polietileno (PEO), a unidade de repetição da poliacrilamida tem três sítios de ataque para os radicais hidroxila (Figura 2.2).

Figura 2.2 - (a): Unidade de repetição da poliacrilamida. (b), (c) e (d): Sítios de ataque para o radical hidroxila.

Lichtin (1971) realizou medidas de velocidades de abstração de hidrogênio por radicais hidroxila em meio aquoso de sítios específicos de amidas alifáticas de baixo peso molecular e mostrou que a razão de reatividade para os três sítios mostrados na Figura 2.2 é (b):(c):(d)=1:2:8. Os radicais (b), (c) e (d) podem ser formados simultaneamente e reagirem entre si ou com o O₂ de acordo com as reações (2.26)-(2.29). A situação geral em relação à formação de produtos finais é, desta forma, muito mais complicada que no caso do PEO. Gröllmann e Schnabel (1982) mostraram que somente uma pequena fração dos radicais hidroxila que atacam a poliacrilamida leva à quebra da cadeia principal, que é acompanhada da formação de formaldeído. Concluíram pelas medidas cinéticas que um processo bimolecular (reação 2.28) é o passo determinante das reações que levam a cisão da cadeia principal, porém inferiram que os produtos dessa reação sofreram poucas reações envolvendo cisão de cadeias. Parece que PAM é muito menos efetivamente degradada sob ataque dos radicais hidroxila que PEO, que sofre quebra da cadeia principal, o que pode ser atribuído ao fato da unidade de repetição da poliacrilamida ter diferentes sítios de ataque para os radicais hidroxila, resultando em radicais com diferentes reatividades para a reação com o oxigênio. Pelo mesmo motivo a alta concentração de sítios radiculares leva a reações intramoleculares que desativam os radicais. Por fim os autores alertam para o fato de que suas conclusões foram

baseadas em cinética determinística e que um tratamento baseado em cinética estocástica poderia levar a outras conclusões.

Kaczmarek et al. (1998) estudando a degradação foto-oxidativa da polivinilpirrolidona (PVP) em soluções aquosa, na presença de H_2O_2 , propuseram as reações mostradas no esquema da Figura 2.3.

Figura 2.3. Esquema de reações para a degradação foto-oxidativa da polivilipirrolidona (Kaczmarek et al., 1998).

Os autores propõem os seguintes processos para a degradação da PVP:

- Abstração de hidrogênio: reação (b)
- Abstração do anel lateral: reação (c)
- Quebra da cadeia principal: reações (d) e (a)
- Despolimerização: reação (e)
- Oxidação, dada pela seguinte reação: $P^{\bullet} + O_2 \rightarrow POO^{\bullet}$

Não é apresentada no trabalho nenhuma sequência de reações a partir da formação do radical alquilperoxila ($POO^{\bullet}$) e nem um estudo no sentido de identificar sítios preferenciais de ataque para a abstração de hidrogênio pelos radicais hidroxila.

Davis et al. (1981) degradaram vinilpirrolidona e polivinilpirrolidona por radiólise pulsada e propuseram dois possíveis sítios de ataque para os radicais hidroxila, um ocorrendo no grupo metileno adjacente ao nitrogênio no anel lateral e

outro no carbono metino da cadeia principal, gerando os radicais mostrados na Figura 2.4 (a) e (b), respectivamente.

Figura 2.4. (a) e (b) Possíveis sítios de ataque para os radicais hidroxila na polivinilpirrolidona.

2.3 Modelagem Molecular

Com auxílio de técnicas de modelagem molecular podem-se modelar estruturas moleculares e mecanismos reacionais, relacionando propriedades moleculares a processos macroscópicos e gerar informações quantitativas para substituir dados ou informações empíricas. Alguns métodos podem ser usados para modelar intermediários instáveis e até mesmo estados de transição, permitindo assim obter informações sobre moléculas e reações que são impossíveis de serem obtidas através da observação direta. Tais técnicas podem ser abordadas de duas formas: a *Mecânica Molecular (MM)* e a *Teoria da Estrutura Eletrônica* (ou *Química Quântica*); baseadas em:

- i. cálculo da energia de uma estrutura molecular (arranjo espacial de núcleos atômicos e elétrons);
- ii. otimização da geometria, que permite localizar estruturas moleculares de mínima energia, que correspondem a conformações permitidas;
- iii. determinação das frequências vibracionais resultantes dos movimentos atômicos intramoleculares.

2.3.1 Mecânica Molecular

Métodos de campo de força, também conhecidos como mecânica molecular, ignoram os movimentos eletrônicos e calculam a energia de um sistema como uma função somente das posições nucleares. Assim, a mecânica molecular é normalmente utilizada para realizar cálculos em sistemas contendo um número relativamente grande de átomos. Entretanto tais métodos não podem ser utilizados para calcular propriedades que dependem da distribuição eletrônica da molécula. Um dos principais atributos dos campos de força é a transferência de parâmetros, o que permite que um grupo de parâmetros desenvolvidos e testados para um número de casos relativamente pequeno seja aplicado a um grande número de problemas. Além disso, parâmetros desenvolvidos com dados de moléculas pequenas podem ser usados para estudar moléculas muito maiores, como por exemplo, polímeros (Leach, 2001).

As técnicas de Mecânica Molecular baseiam-se nas leis da mecânica clássica e nos chamados campos de força, definidos por: i) uma função que determina como a energia potencial molecular varia em função das coordenadas nucleares, considerando contribuições das interações átomo-átomo, interações de van der Waals, interações eletrostáticas, e as energias envolvidas em torções de ligações e em distorções de ângulos entre ligações; ii) propriedades atômicas que caracterizam os elementos químicos e seu comportamento quando em arranjos moleculares; iii) um ou mais conjuntos de parâmetros, que ajustam os cálculos a dados experimentais (Foresman e Frisch, 1996).

Muitos dos campos de força utilizados em modelagem molecular podem ser interpretados por quatro componentes que representam as forças inter e intramoleculares no sistema. As variações de energia são associadas com desvios de ligações e ângulos dos seus valores de referência ou equilíbrio. Há uma função que descreve como a energia varia quando a ligação é rotacionada. Finalmente, há um termo que descreve as interações entre as partes não ligadas do sistema. A equação E1 mostra um campo de força básico que soma essas quatro componentes energéticas para descrever o sistema molecular.

$$\begin{aligned}
 v(\mathbf{r}^N) = & \sum_{\text{ligações}} \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,0})^2 + \sum_{\text{ângulos}} \frac{k_i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_{\text{torsões}} \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma)) \\
 & + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right)
 \end{aligned} \tag{E1}$$

Em que:

$v(\mathbf{r}^N)$: representa a energia potencial, que é uma função da distância ($\mathbf{r}$) de N partículas.

k_i : constante de força

l : comprimento de ligação

ϵ_{ij} e σ_{ij} : parâmetros de Lennard-Jones para os átomos i e j

q_i : carga parcial do átomo i

q_j : carga parcial do átomo j

θ : ângulo de valência

ϵ_0 : constante dielétrica no vácuo

V_n : barreira relativa da energia de torsão

ω : ângulo de torsão

n : multiplicidade

γ : fator de fase

O primeiro termo da equação, modelado como um potencial harmônico fornece a variação da energia quando a ligação, de comprimento l entre dois átomos varia de seu valor de referência l_0 . O segundo termo, que é modelado como o primeiro, representa a variação da energia potencial devido a modificações dos ângulos de valência da molécula. Ângulo de valência é o ângulo formado entre os átomos A-B-C em que A e C estão ambos ligados a B. O terceiro termo representa como a energia muda quando as ligações são rotacionadas e o quarto é a contribuição dos termos não ligados, isto é, pares de átomos i e j que podem estar em moléculas diferentes ou na mesma molécula, mas distantes por pelo menos três ligações. Em campos de força simples este termo considera as interações eletrostáticas como interações Coulômbicas e calcula as interações de van der Waals como o potencial de Lennard-Jones (Leach, 2001).

Uma das limitações da mecânica molecular é que um determinado campo de força geralmente não pode ser utilizado para todos os sistemas moleculares de interesse. Um campo de força fornece bons resultados somente para moléculas relacionadas com aquelas para as quais tal campo foi parametrizado. Outra limitação, já citada, é que a não inclusão dos elétrons não permite que a mecânica molecular seja empregada para tratar problemas em que os efeitos eletrônicos predominam, como, por exemplo, formação e quebra de ligações (Foresman e Frish, 1996).

2.3.2 Teoria da Estrutura Eletrônica

As técnicas baseadas na Teoria da Estrutura Eletrônica fundamentam-se nas leis da Mecânica Quântica, que representam explicitamente os elétrons, tornando possível obter propriedades que dependem da distribuição eletrônica, particularmente a investigação de reações químicas com quebra e formação de ligações. O ponto de

partida da mecânica quântica é a consideração de que a energia de uma partícula e suas propriedades podem ser obtidas resolvendo-se a equação de Schrödinger, equação E2:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + v \right\} \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad \text{E2}$$

A equação 2 se refere a uma partícula simples, por exemplo, um elétron movendo-se através do espaço (cuja posição é dada pelo vetor: $\mathbf{r} = x \mathbf{i} + y \mathbf{j} + z \mathbf{k}$) e do tempo (t) sob a influência de um campo potencial. $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π e 'i' é a raiz quadrada de -1 . Ψ é a função de onda que caracteriza o movimento da partícula. É a partir dela que muitas propriedades da partícula são derivadas. Quando o potencial externo é independente do tempo, a equação de Schrödinger pode ser escrita como um produto de uma parte temporal e uma espacial: $\Psi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r})T(t)$, tornando a equação mais simplificada:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v \right\} \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad \text{E3}$$

Em que

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{E4}$$

O lado esquerdo da equação E3 é o operador Hamiltoniano:

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v \quad \text{E5}$$

O que reduz a equação de Schrödinger à forma:

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad \text{E6}$$

Para uma molécula a forma desta equação é bastante similar, e neste caso a função de onda depende das coordenadas de todas as partículas do sistema. A energia e outras propriedades podem ser obtidas resolvendo-se a equação E2 para $\psi(\vec{r})$ com condições de contorno apropriadas. Várias soluções são possíveis, correspondendo a

diferentes estados estacionários do sistema molecular, cada qual caracterizado por uma energia diferente. No conjunto estas soluções definem uma superfície de energia potencial, cujos mínimos correspondem a espécies moleculares estáveis, e os pontos de sela representam estados de transição.

Diversas aproximações são usadas para simplificar a solução de equação de Schrödinger, tais como Born-Oppenheimer, Métodos semi-empíricos, métodos *ab initio*, ou métodos baseados na Teoria do Funcional de Densidade.

Aproximação de Born-Oppenheimer

É baseada na grande diferença de massa entre elétrons e núcleos. Considera que a distribuição eletrônica num sistema molecular depende da posição dos núcleos atômicos, mas não das velocidades com que se movem em relação aos elétrons. Esta aproximação permite que a equação de Schrödinger seja resolvida separadamente para o núcleo e os elétrons.

Métodos semi-empíricos:

Consideram apenas os elétrons da camada de valência e os demais são tratados utilizando-se parâmetros empíricos. O número de interações elétron-elétron é reduzido desconsiderando-se parcial ou totalmente as sobreposições dos orbitais atômicos. Métodos semi-empíricos só podem ser empregados para sistemas em que parâmetros tenham sido desenvolvidos para todos os átomos componentes. Podem ser aplicados como auxiliares nos cálculos de moléculas muito grandes, por exemplo, para uma pré-otimização gerando assim uma estrutura inicial que será otimizada com métodos mais precisos. Alguns métodos semi-empíricos bem conhecidos são: AM1 (*Austin model 1*) (Dewar et al., 1985), PM3 (*parametrization model 3*) (Stewart, 1989) e MNDO (*modified neglect of differential overlap*) (Dewar e Thiel, 1978).

Métodos *ab initio*:

Ab initio significa “do início” ou “dos primeiros princípios” o que implica que um cálculo usando tal aproximação necessitará como dados de entrada somente constantes físicas como velocidade da luz, constante de Planck, massas e cargas dos

elétrons e dos núcleos, ou seja, não utilizará nenhum parâmetro experimental. Cálculos *ab initio* são inteiramente baseados nas leis da mecânica quântica e envolvem procedimentos teóricos e conjuntos de bases (*basis set*). As bases são representações matemáticas de orbitais atômicos, podendo ser interpretadas como restrições à localização espacial dos elétrons. Conjuntos de bases mais amplos impõem menos restrições aos elétrons e aproximam os orbitais moleculares como uma combinação linear de orbitais atômicos.

Uma aproximação simples, que considera a molécula como um sistema eletrônico de camada fechada e descreve a energia de um elétron no campo médio dos outros (n-1) elétrons, conduz à solução de Hartree-Fock (HF). De fato os movimentos dos elétrons estão correlacionados e eles tendem a evitar um ao outro mais do que a teoria Hartree-Fock sugere, fornecendo sempre energias menores. De fato, os movimentos de elétrons de spins opostos não são correlacionados na teoria Hartree-Fock. A energia proveniente destas interações é conhecida como energia de correlação eletrônica.

Métodos mais sofisticados, conhecidos como **Métodos de Correlação Eletrônica**, procuram incluir os efeitos de correlação eletrônica, desprezadas pela teoria Hartree-Fock. Alguns desses métodos são: teoria da perturbação de Möller-Plesset (MP2, MP3, MP4 e MP5) (Pople et al., 1976; Krishnan e Pople, 1978), interações de configurações quadráticas (QCISD), métodos *coupled cluster* (CCD, CCSD) (Pople et al., 1978).

Métodos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DTF)

Procuram modelar a densidade eletrônica através de funcionais generalizados. Os funcionais de densidade representam a energia eletrônica nas componentes: energia cinética, energia de interação eletrônica nuclear, repulsão eletrostática coulômbica e um termo de energia de substituição-correlação, que considera as interações elétron-elétron restantes. Alguns exemplos de parametrizações do método DTF são: B3LYP e WVN (Parr e Yang, 1989; Becke, 1993).

2.3.3 Teoria do Estado de Transição

Um dos conceitos fundamentais em dinâmica química é a idéia de que os átomos dentro das moléculas se movem de acordo com forças derivadas de um campo potencial que é determinado pelas interações eletrônicas. Uma descrição da energia em função de todas as possíveis coordenadas dos átomos é chamada de superfície potencial e em princípio pode ser obtida por cálculos de mecânica quântica. A trajetória de qualquer átomo na superfície de energia potencial, isto é, sua posição e momento em qualquer tempo, pode ser obtida resolvendo-se as equações clássicas de movimento. Uma avaliação clássica do coeficiente de velocidade pode ser obtida calculando-se um grande número de trajetórias e as velocidades das trajetórias que começam nos reagentes e terminam nos produtos na superfície de energia potencial. (Heuts et al., 1995).

A descrição matemática deste processo pode ser muito simplificada fazendo-se as suposições do Estado de Transição. Na *Teoria do Estado de Transição* (TST) supõe-se que existe uma geometria crítica na superfície de energia potencial de modo que todas as trajetórias que passam através desta geometria se originam nos reagentes e terminam nos produtos. A estrutura que tem esta geometria é chamada de Estado de Transição (TS) e sua energia normalmente é máxima no caminho de reação entre reagentes e produtos (Heuts et al., 1995).

Baseados na Teoria do Estado de transição McQuarrie e Simon (1997) apresentam a equação E7 para o cálculo da constante de velocidade.

$$k(T) = \frac{k_B T}{h c^0} \exp \left(- \frac{\Delta^\ddagger G^0}{RT} \right) \quad \text{E7}$$

Em que:

$k(T)$: constante de reação à temperatura T ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)

$\Delta^\ddagger G^0$: energia livre de Gibbs de ativação (J mol^{-1})

T: temperatura (K)

R: constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

K_B : constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)

h : constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J s)

c^0 : concentração (normalmente 1 mol L^{-1})

Pliego e Almeida (1999) apresentam com base na TST as expressões E8, E9 e E10 que permitem o cálculo da energia de ativação (E_a) e do fator pré-exponencial (A).

$$E_a = \Delta^\ddagger H^0 + RT \quad \text{E8}$$

$$A = \frac{k_B T}{hc^0} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^0}{R} + 1\right) \quad \text{E9}$$

$$k(T) = A \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \quad \text{E10}$$

Em que a entropia de ativação ($\Delta^\ddagger S^0$) pode ser calculada através da energia livre de Gibbs e da entalpia de ativação ($\Delta^\ddagger H^0$) (equação E11), que são obtidos diretamente dos cálculos do *Gaussian* (Oshterski, 2000).

$$\Delta^\ddagger S^0 = \frac{\Delta^\ddagger H^0 - \Delta^\ddagger G^0}{T} \quad \text{E11}$$

3. MATERIAIS E METODOLOGIA

3.1 Equipamento

Utilizou-se um reator fotoquímico anular de 0,8 L, com uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (Philips HPLN, 400 W, sem o bulbo externo), envolvida por uma camisa de resfriamento, imersa no meio reacional. O reator foi conectado a um tanque de recirculação de 2 L, encamisado e a um banho termostático (Tecnal Te-184). O reator foi isolado por uma caixa metálica vedada, para evitar perda da radiação e para proteção contra a radiação da lâmpada. As conexões entre o reator e o tanque de recirculação foram feitas por meio de mangueiras de silicone e o volume total de solução nas mangueiras foi de aproximadamente 150 mL. A vazão de solução do reator para o tanque de recirculação foi de 2,4 L/min. A temperatura da solução no tanque de recirculação foi indicada por meio de um termômetro digital (Oakton, 90080-00) e o pH foi medido por um pH-metro digital (Quimis, Q-400BC). A solução foi agitada para manter a homogeneidade por um agitador mecânico (Ética 3600). A solução de peróxido de hidrogênio foi dosada por uma bomba peristáltica (ISMATEC, IPC-4 V3.01) com vazões de 1,11 e 0,67 mL min⁻¹, dependendo das condições experimentais detalhadas adiante. A Figura 3.1 apresenta o esquema do equipamento.

As distribuições espectrais de uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão Ace Hanovia, fornecida pelo fabricante e da lâmpada HPLN Philips utilizada nos experimentos são mostradas nas Figuras 3.2 (a) e (b).

Figura 3.1 – Esquema do equipamento.

Figura 3.2 – Distribuições espectrais das lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão fornecidas pelos fabricantes.

A lâmpada Philips é comercializada com um bulbo que filtra os comprimentos de onda abaixo de 315 nm, pois é utilizada normalmente para fins de iluminação, por isso o fabricante só disponibiliza os dados a partir deste valor como mostrado na Figura 3.2(a). Porém, para sua aplicação nos experimentos de degradação este bulbo foi cortado. O espectro de uma lâmpada equivalente, Ace Hanovia, que é normalmente utilizada em experimentos fotoquímicos é mostrado na Figura 3.2(b). Pode-se observar que ambas têm potência máxima em comprimentos de onda próximos: 364, 404, 432, 546, 576 e 580 nm para a Philips e 366, 404, 436,

546 e 578 nm para a Hanovia. Como se trata do mesmo tipo de lâmpada pode-se deduzir que a Philips também tem potência significativa em 253,7 e 265 nm como a Hanovia.

3.2 Materiais

Foram utilizados os seguintes materiais para análise (PA): sulfato ferroso penta-hidratado, peróxido de hidrogênio 30% m/m, hidróxido de sódio, iodeto de potássio, sulfito de sódio anidro, ácido sulfúrico, PEG 6000 Vetec, PEG 20000 Merck, PVP Vetec, PAM Aldrich 50 wt% densidade 1,189 kg/L.

Para construção da curva de calibração para GPC, utilizaram-se padrões de polietilenoglicol, Phenomenex, com pesos moleculares: 106, 194, 400, 580, 940, 1470, 4240, 6000 e 22400 g mol⁻¹. Para a construção das curvas de calibração para HPLC utilizaram-se os seguintes ácidos: acético glacial, Merck 100%; acrílico, Aldrich 99%; cítrico, Fluka 99,5%; fórmico, Sigma-Aldrich 95%; fumárico, Carlo Erba 99,5%; glicólico, J. T. Baker 98%; glioxílico, Aldrich 98%; malônico, Acros Organics 99%; oxâmico, Sigma-Aldrich 98%; oxálico, Mallink Krypt 100% e tartárico, Fluka 99,5%. Acrilamida, Aldrich 99% e oxamida, Merck 98%.

As soluções de polímero, ferro e peróxido foram preparadas com água destilada. As soluções para a fase móvel e as soluções padrões para análises de GPC e HPLC foram preparadas com água milli-Q.

Utilizaram-se seringas e agulhas descartáveis, filtros *Millipore* GV Millex, com membrana durapore, 0,22 µm de poro e 13 mm de diâmetro e papel de filtro quantitativo de filtração lenta (porosidade 2 µm). A extração de fase sólida para análise de HPLC foi feita com filtros *Waters* Sep-Pak[®] C18 Cartridges.

3.3 Análises

A concentração do carbono orgânico dissolvido (COD) foi analisada no equipamento Shimadzu 5000A, em função do tempo de reação. Fizeram-se análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), em um cromatógrafo Shimadzu Class-VP com detector UV-Visível de arranjo de diodos SPDM-10AVP, com coluna

de exclusão iônica Hamilton PRP-X300. No mesmo cromatógrafo foram feitas análises de cromatografia de permeação em gel (GPC), com detector de índice de refração RID-10A e coluna Phenomenex polySep-GFC-P3000 e polySep-GFC-P2000.

Para as análises de COD, as amostras do processo foto-Fenton foram tratadas com uma solução inibidora para impedir que a reação Fenton continuasse após estas serem retiradas do reator. A reação Fenton independe da luz e continua ocorrendo, mesmo nos tubos de ensaio, desde que os reagentes Fenton, Fe(II) e H₂O₂, estejam presentes no meio. Outro motivo para se usar a solução inibidora é a própria análise de carbono orgânico, pois o equipamento é sensível à presença de sais acima de 3%, podendo haver interferência na leitura e danificando-o após algum tempo de uso.

A solução inibidora utilizada foi proposta por Lei et al. (1998), e consiste em uma solução contendo Na₃PO₄, KI e Na₂SO₃, na concentração de 0,1 molar cada. As reações dos componentes desta solução com os íons ferro e o peróxido são dadas nas equações de 3.1 a 3.5.

O fosfato precipita os íons ferro:

O iodeto reduz o peróxido a H₂O.

O sulfito de sódio também reduz o peróxido à água e o iodo proveniente da reação 3.3.

A solução inibidora foi adicionada às amostras na proporção 3:2 v/v (amostra:solução) e depois foram filtradas com filtro *Millipore* GV Millex 0,22 µm

de poro. As amostras do processo UV/H₂O₂ não receberam tratamento antes da análise de COD.

Quando se formou muito precipitado na seringa, após a adição do inibidor, as amostras para análise de COD foram centrifugadas (Bio-Eng BE-4004), a 3200 rpm durante 30 minutos, para facilitar a filtração posterior com filtro *Millipore*.

Para análise de HPLC e GPC, no processo foto-Fenton, adicionaram-se 2 gotas de NaOH 10 mol L⁻¹ em 10 mL de amostra retirada do reator, e filtrou-se a solução com filtro *Millipore*, acidificando a solução filtrada com H₂SO₄ concentrado até atingir pH de aproximadamente 3. No processo UV/H₂O₂ as amostras foram simplesmente filtradas, com filtros *Millipore*, após a coleta. Antes das análises de HPLC estas amostras filtradas ainda foram submetidas à extração de fase sólida (SPE), com o seguinte procedimento: adaptaram-se os filtros *Waters* em seringas de vidro e fixou-se o conjunto em suportes, na vertical, com a ponta para baixo. Os filtros foram ativados com 4 mL de metanol, seguidos de 8 mL de água Milli-Q, passados em duas vezes. Logo após filtrou-se uma solução de 2mL de amostra em 3mL de água milli-Q. Esta solução filtrada foi submetida à análise de HPLC. Todo o processo de filtração foi feito por gravidade, sem que o êmbolo da seringa fosse empurrado.

3.4 Procedimento Experimental

As soluções de polímero foram obtidas dissolvendo-se pequenas quantidades deste em 50 mL de água, sob aquecimento e agitação, em um agitador magnético (Quimis, Q-621-2). A agitação foi controlada para evitar formação de espuma.

Todos os experimentos foram realizados com um volume total de 2 litros de solução no sistema. As amostras foram retiradas pela mangueira que conectava o reator ao tanque de recirculação. O procedimento experimental pode ser resumido da seguinte forma:

- Preparar 100 mL de solução de FeSO₄.7H₂O, com a massa total de ferro necessária para atingir a concentração definida para o experimento.
- Preparar 100 mL de solução de H₂O₂, com a massa total de peróxido necessária para atingir a concentração definida para o experimento.

- Preparar 100 mL de solução do polímero com a massa total definida para o experimento.
- Adicionar água destilada ao sistema de forma que a soma dos volumes das soluções de polímero, Fe(II), H₂O₂ e da água seja de 2 litros.
- Ligar a bomba de recirculação.
- Ligar o agitador mecânico.
- Ligar o banho termostático, ajustado para a temperatura estabelecida para o ensaio.
- Adicionar a solução de polímero.
- Acionar a água de resfriamento da lâmpada.
- Quando a temperatura atingir o valor desejado, retirar a primeira amostra.
- Fechar a caixa do reator.
- Ao mesmo tempo: ligar a lâmpada, acionar o cronômetro, ligar a bomba peristáltica para começar a dosar a solução de peróxido e adicionar a solução de ferro.
- Acidificar a solução do sistema com ácido sulfúrico concentrado, obtendo o pH com valor próximo a 3.
- Retirar a segunda amostra, no tempo estabelecido. Para análise de COD, no processo foto-Fenton, adicionar, logo após a amostra ser retirada, 4mL de inibidor em 6 mL de amostra. Para o processo UV/H₂O₂ a amostra foi levada imediatamente para análise, sem tratamento.
- Agitar a solução com inibidor dentro da seringa; se necessário fazer uma pré-filtragem a vácuo e/ou centrifugar a amostra. Adaptar o filtro Millex GV à ponta da seringa e filtrar a amostra. Levar a amostra filtrada para análise de COD.
- Repetir o procedimento para as demais amostras retiradas em outros intervalos de tempo.

3.5 Concentrações

Realizaram-se experimentos seguindo um planejamento experimental composto por projetos fatoriais completos para três variáveis: para o processo foto-Fenton: concentração de Fe(II), concentração de polímero e concentração de H₂O₂;

para o processo UV/H₂O₂: temperatura, concentração de polímero e concentração de H₂O₂. A Tabela 3.1 representa os níveis escolhidos para as variáveis do planejamento e as condições experimentais para os três polímeros: processo utilizado, temperatura, tempo total de reação, vazão da solução de H₂O₂ e valor do pH. O nível superior é representado por +1 o inferior por -1 e o ponto central por PC. A concentração de polímero, ferro e peróxido de hidrogênio são representadas por: [Pol]; [Fe(II)] e [H₂O₂], respectivamente. A resposta foi a concentração de carbono orgânico dissolvido e os experimentos foram realizados aleatoriamente.

Tabela 3.1 – Níveis das variáveis e condições dos experimentos.

Variáveis	+1 ^a	-1 ^b	PC ^c
[Pol] (mgC L ⁻¹)	1500	500	1000
PEG Foto-Fenton			
(30 °C; pH=3; 120 minutos de reação, ^d Q _{H2O2} =1,11 mL min ⁻¹)			
[H ₂ O ₂] (mM)	160	60	110
[Fe(II)] (mM)	1,5	0,5	1,0
PEG UV/H₂O₂			
(pH livre; 120 minutos de reação, Q _{H2O2} =1,11 mL min ⁻¹)			
[H ₂ O ₂] (mM)	160	60	110
Temperatura (°C)	50	30	40
PAM Foto-Fenton			
(50 °C; pH=3; 180 minutos de reação, Q _{H2O2} =0,67 mL min ⁻¹)			
[H ₂ O ₂] (mM)	700	300	500
[Fe(II)] (mM)	2,5	0,5	1,5
PVP Foto-Fenton			
(50 °C; pH=3; 180 minutos de reação, Q _{H2O2} =0,67 mL min ⁻¹)			
[H ₂ O ₂] (mM)	450	150	300
[Fe(II)] (mM)	2,5	0,5	1,5

^a, ^b, ^c representam a concentração da variável no nível máximo (+1); mínimo (-1) e no ponto central, respectivamente.

^d Q_{H2O2} vazão de peróxido de hidrogênio dosado até 30 minutos antes do término do experimento.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 Experimentos Exploratórios

Os experimentos exploratórios tiveram por objetivo determinar qual dos dois processos, UV/H₂O₂ ou foto-Fenton, é mais adequado para degradação dos polímeros estudados, assim como os efeitos das variáveis consideradas sobre a taxa de degradação.

4.1.1 Polietilenoglicol

Na literatura pesquisada não se havia encontrado aplicação de processo foto-Fenton e/ou UV/H₂O₂ para a degradação de polietilenoglicol. Encontraram-se referências à oxidação via úmida (WAO) (Matzavinos et al., 1996) e ozonização (Andreozzi et al., 1996). A concentração inicial utilizada nesses trabalhos era de 1 g L⁻¹ de PEG para WAO e, no caso da ozonização, 0,024 g L⁻¹.

Baseado em Giroto et al. (2006), e Lei et al. (1998), determinou-se a concentração de H₂O₂ de acordo com sua quantidade estequiométrica necessária para oxidar as unidades monoméricas do polímero de PEG (C₂H₄O), segundo a reação:

A concentração de Fe(II) seguiu a relação:

$$\frac{n(\text{Fe(II)})}{n(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})} = \frac{1}{20}$$

Em que:

$n(\text{Fe(II)})$ Número de moles de Fe(II).

$n(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$ Número de moles de unidade monomérica.

Assim, para uma concentração inicial de PEG de 1g/L (550mgC L⁻¹) utilizaram-se 1,13 mM de Fe(II) e 113,6 mM de H₂O₂ equivalente a 100% da quantidade estequiométrica de H₂O₂ de acordo com a reação 4.1 e 85,23 mM,

equivalente, a 75% da quantidade estequiométrica. Os resultados de alguns experimentos exploratórios são apresentados na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Carbono Orgânico Dissolvido (COD) em função do tempo de reação para [PEG]=550 mgC L⁻¹. O Fotólise, T=30 °C × Fotólise, T=50 °C; ▲ UV/H₂O₂, [H₂O₂]=85,23 mM, T=30 °C; □ UV/H₂O₂, [H₂O₂]=113,6 mM, T=30 °C; ● Foto-Fenton, [H₂O₂]=113,6 mM, [Fe(II)]=1,13 mM, T=30 °C; ◇ UV/H₂O₂, [H₂O₂]=113,6 mM, T=50 °C.

Durante a fotólise não houve adição de peróxido nem de ferro. A solução de PEG foi irradiada durante 240 minutos, com a temperatura sendo mantida em 30 °C, ou em 50 °C. Na Figura 4.1 são mostrados resultados até 2 horas de reação porque a concentração de COD permaneceu praticamente constante durante as 4 horas de experimento, ou seja, só a ação da lâmpada não foi suficiente para diminuir a carga orgânica. No processo UV/H₂O₂, o aumento da concentração de peróxido de 85,23 para 113,6 mM aumentou a remoção final de COD de 55 para 67% e o aumento da temperatura de 30 para 50 °C levou a 100% de remoção em 120 minutos. O processo foto-Fenton a 30 °C foi equivalente ao UV/H₂O₂ a 50 °C alcançando remoção total de COD em duas horas de experimento. Considerando-se as vantagens de um

processo em que não é necessário utilizar ferro, cujo limite de descarte estabelecido pelo CONAMA é de 15 mg L^{-1} , e de outro que pode ser realizado a temperatura mais baixa, optou-se por estudar ambos os processos para PEG e estabeleceram-se os limites mostrados na Tabela 3.1.

4.1.2 Poliacrilamida

A concentração de PAM utilizada no trabalho de Ramsden e McKay, (1996), para o processo foto-Fenton foi de 5 g L^{-1} (2535 mgC L^{-1}) no trabalho de Susuki et al. (1979), para ozonização foi de 1 g L^{-1} (507 mgC L^{-1}) e no de Imamura et al. (1981), de $0,98 \text{ g L}^{-1}$ (500 mgC L^{-1}) para WAO. Como no trabalho de Ramsden não foi feito o acompanhamento do carbono orgânico ao longo da reação, somente de viscosidade, e as concentrações de ferro (II) e peróxido de hidrogênio foram muito baixas, máximo de $0,89 \text{ mM}$, optou-se por utilizar 2 g L^{-1} (1014 mgC L^{-1}) de PAM nos experimentos exploratórios. A concentração de H_2O_2 foi calculada em relação às reações (4.2) e (4.3), sendo utilizada $281,67 \text{ mM}$ equivalente a 100% da quantidade estequiométrica de H_2O_2 . A concentração de ferro (II) seguiu a relação molar de 1:20 $\text{Fe(II):(C}_3\text{H}_5\text{ON)}$.

Na Figura 4.2 são apresentados os valores de COD em função do tempo para fotólise (a 50°C), processo UV/ H_2O_2 a 30 e 50°C e processo foto-Fenton a 30 e 50°C . Observa-se que o COD praticamente não se alterou somente com a ação da luz, fotólise, e que as temperaturas maiores foram mais eficientes, em termos de remoção final de COD em ambos os processos. Porém, como no caso do PEG, a opção entre UV/ H_2O_2 e foto-Fenton não é clara e apesar de ambos os processos merecerem maior investigação neste trabalho será estudado apenas o foto-Fenton para PAM. Assim, optou-se por aumentar as concentrações de reagentes no plano experimental e trabalhar-se à temperatura de 50°C .

Figura 4.2 – Carbono Orgânico Dissolvido (COD) em função do tempo de reação para [PAM]=1000 mgC L⁻¹. ○ Fotólise, T=50 °C; ◆ Foto-Fenton, [H₂O₂]=281,7 mM, [Fe(II)]=1,4 mM, T=30 °C; □ Foto-Fenton, [H₂O₂]=281,7 mM, [Fe(II)]=1,4 mM, T=50 °C; ▲ UV/H₂O₂, [H₂O₂]=281,7 mM, T=30 °C; × UV/H₂O₂, [H₂O₂]=281,7 mM, T=50 °C.

4.1.3 Polivinilpirrolidona

Kaczmarek et al. (1998) e Panarin e Gravilova (1997), estudaram a degradação de soluções aquosas de PVP sob ação de H₂O₂, porém com concentrações de PVP superiores 6 g L⁻¹, ou seja, 4000 mgC L⁻¹ e concentrações de peróxido de hidrogênio muito baixas, de 1 a 3% em massa relativo à concentração de PVP. Assim, nos experimentos exploratórios utilizou-se esta concentração de PVP, porém a concentração de H₂O₂ foi de 50% da quantidade estequiométrica necessária para oxidar as unidades monoméricas de PVP conforme as reações (4.4) e (4.5), 485,9 mM. A concentração de Fe(II) seguiu a relação molar de 1:20 Fe(II):(C₆H₉ON). Os resultados de COD em função do tempo são apresentados na Figura 4.3.

Figura 4.3 – Carbono Orgânico Dissolvido (COD) em função do tempo de reação para [PVP]=4000 mgC L⁻¹. ■ Fotólise T=50°C; ● Foto-Fenton, [H₂O₂]=485,9 mM, [Fe(II)]=2,7 mM, T=30 °C; ▲ Foto-Fenton, [H₂O₂]=485,9 mM, [Fe(II)]=2,7 mM, T=50 °C; × UV/H₂O₂, [H₂O₂]=485,7 mM, T=30 °C; ◇ UV/H₂O₂, [H₂O₂]=485,9 mM, T=50 °C.

Para PVP as curvas de fotólise e UV/H₂O₂ a 30 e 50 °C, Figura 4.3, têm o mesmo comportamento e levam a remoções finais de COD de no máximo 6,6%. Para fotólise e para o processo UV/H₂O₂ não houve separação de fases, o que aconteceu para o processo foto-Fenton para 30 e 50 °C, chegando a prejudicar o bombeamento. Como pode ser observado na Figura 4.3, a temperatura influenciou fortemente o processo foto-Fenton levando a remoções finais de COD de 19% para 30 °C e 71% para 50°C. Com base nesses resultados optou-se pelo processo foto-Fenton com temperatura de 50 °C e tempo de reação de 180 minutos para realizar o planejamento experimental. Apesar dos experimentos exploratórios para PVP terem sido realizados com concentrações iniciais de 4000 mgC L⁻¹, baseado nos trabalhos citados, utilizou-

se a concentração de PVP de 500 a 1500 mgC L⁻¹ no planejamento experimental, visando estudar os três polímeros na mesma faixa de concentração.

4.2 Planejamento Experimental

4.2.1 Análise de Carbono Orgânico Dissolvido

Os resultados da concentração de COD foram normalizados com relação ao valor inicial e os resultados em função do tempo de reação são mostrados nas Figuras 4.4, 4.6, 4.9 e 4.11 para os três polímeros. As curvas para a maior concentração de polímero, correspondente ao nível superior do plano experimental são apresentadas separadamente das de menor concentração. Os valores experimentais de COD em função do tempo para todos os ensaios são mostrados nas tabelas do Apêndice A.

Com relação à taxa de remoção de COD, as curvas mostradas nas Figuras 4.4, 4.6, 4.9 e 4.11 podem ser divididas em três etapas: um primeiro período durante o qual a taxa é relativamente lenta, seguido por um período em que a remoção de COD é mais acentuada e finalmente um período de estabilização perto do fim do experimento. No primeiro período, embora o processo oxidativo aconteça, há baixa mineralização dos compostos orgânicos levando muitas vezes a um patamar inicial. O segundo período em que há uma aceleração da taxa de remoção é mais pronunciado em experimentos em que há formação de sólidos, provavelmente a mineralização ocorre simultaneamente com a transferência dos compostos orgânicos para a fase sólida. No último período a taxa de remoção de COD é lenta devido à baixa concentração de carbono orgânico e dos reagentes ferro e peróxido de hidrogênio. Estas características gerais das curvas de COD em função do tempo variam conforme o polímero e as concentrações de reagentes utilizadas, mas servem para orientar a análise dos resultados.

4.2.1.1 Polietilenoglicol – Processo Foto-Fenton

Nos experimentos para PEG a tonalidade da solução no início do experimento era amarelada, devido à solução de Fe(II), ficando mais escura até mesmo marrom durante alguns experimentos e transparente no final. No ensaio com concentrações correspondentes ao nível +1 das três variáveis houve formação de sólidos de

coloração marrom. Esse fenômeno já foi observado na degradação de emulsões aquosas de silicone por Teixeira et al. (2004) e na degradação de álcool polivinílico por Giroto et al. (2006).

Na Figura 4.4(a) para a maior concentração de PEG ($1689 \pm 104 \text{ mgC L}^{-1}$) as curvas de COD/COD_0 em função do tempo para o nível +1 de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (160 mM) têm o mesmo comportamento ao longo do tempo. Há uma queda muito lenta até 45 minutos e a partir deste ponto a velocidade aumenta levando a remoções finais de COD de 63% e 69% para $[\text{Fe(II)}]$ nos níveis +1 e -1, respectivamente. O nível de ferro não influenciou muito a queda de COD para um mesmo nível de $[\text{H}_2\text{O}_2]$, porém, o nível de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ influencia a queda de COD, como pode ser visto na Figura 4.4(a) para as duas curvas correspondentes ao nível -1 de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (60 mM). Ambas têm o mesmo comportamento e caem lentamente levando a remoções finais de COD de aproximadamente 20% independente do nível de $[\text{Fe(II)}]$. Como o peróxido foi dosado até 90 minutos, nos últimos 30 minutos a reação somente continuaria se houvesse peróxido residual para reagir. Isto pode ser observado para as curvas correspondentes ao nível +1 de $[\text{H}_2\text{O}_2]$, que mantém a queda de COD mesmo depois do término da adição de peróxido. Já para o nível -1 de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ a queda de COD torna-se muito lenta, praticamente constante, após a adição de peróxido.

Na Figura 4.4(b) a carga orgânica de PEG foi diminuída ($592 \pm 17 \text{ mgC L}^{-1}$) levando a curvas de COD/COD_0 em função do tempo com comportamentos bem diferentes daquelas da Figura 4.4(a). Para o nível +1 de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ as três etapas de reação podem ser observadas, a remoção de COD atingiu 95% aos 60 minutos de reação chegando em 100% até 120 minutos. Para o nível -1 de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ a queda de COD é lenta até 45 minutos, e então se torna mais rápida havendo um distanciamento das curvas com diferentes níveis de $[\text{Fe(II)}]$. Para o nível -1 de $[\text{Fe(II)}]$ a remoção de COD foi de 92% e para +1 de 67%, mostrando uma influência negativa do ferro na queda de COD. Segundo Bossmann et al. (2001a) o ferro forma complexos com o polímero, que podem se aglomerar levando a formação de partículas. Além disso, a eficiência quântica da foto-redução do Fe(III) que está nestes complexos torna-se mais difícil levando a uma diminuição da remoção de COD.

O erro experimental foi calculado como a média dos desvios padrões de cada ponto, para as três repetições do ensaio realizado no ponto central do plano

experimental. Para PEG no processo foto-Fenton obteve-se um desvio médio de $39,75 \text{ mgC L}^{-1}$. A concordância das repetições pode ser observada na Figura 4.5.

(a)

(b)

Figura 4.4 - COD em função do tempo de reação para PEG no processo foto-Fenton.

Concentração inicial (a) $1689 \pm 104 \text{ mgC L}^{-1}$ e (b) $592 \pm 17 \text{ mgC L}^{-1}$. ◆ ++; □ + -;

Δ - +; ● - - Primeiro sinal nível de $[\text{Fe(II)}]$ e segundo nível de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ².

² Os valores das concentrações utilizadas em cada nível e das condições experimentais podem ser vistos na Tabela 3.1.

Figura 4.5 – Comparação entre os três experimentos realizados no ponto central para o processo foto-Fenton. $[PEG]=1000 \text{ mgC L}^{-1}$ $[Fe(II)]=1,0 \text{ mM}$ e $[H_2O_2]=110 \text{ mM}$.

4.2.1.2 Polietilenoglicol (PEG) – Processo UV/ H_2O_2

No processo UV/ H_2O_2 não houve separação de fases em nenhum experimento. No ensaio com concentrações correspondentes ao nível +1 das três variáveis e nos pontos centrais houve uma mudança da coloração passando de incolor para levemente amarelado no final do experimento. Em todos os experimentos formaram-se pequenas bolhas e a solução apresentou um odor forte a partir de 10 minutos de reação.

Para a maior concentração de PEG, correspondente ao nível +1 ($1477 \pm 104 \text{ mgC L}^{-1}$), Figura 4.6(a), observa-se a importância da concentração de $[H_2O_2]$ na queda de COD, comparando-se as curvas com mesma temperatura, por exemplo, T +1 ($50 \text{ }^\circ\text{C}$) e $[H_2O_2] -1$ (60 mM) com remoção final de 17% e a curva para mesma temperatura e $[H_2O_2] +1$ (160 mM), com 67% de remoção de COD. A temperatura também tem um efeito positivo na remoção de COD. Para o maior nível de $[H_2O_2]$, as curvas para T -1 ($30 \text{ }^\circ\text{C}$) e T +1 ($50 \text{ }^\circ\text{C}$) apresentam um primeiro período de reação com um patamar até 30 minutos e depois começam a distanciar-se com a curva para $50 \text{ }^\circ\text{C}$, tendo uma segunda etapa de aceleração na remoção de COD mais acentuada até o término da adição de H_2O_2 iniciando-se a partir deste ponto o terceiro período de estabilização, em que o COD permanece praticamente constante.

Para a menor concentração de PEG (nível -1, $562 \pm 26 \text{ mgC L}^{-1}$), Figura 4.6(b), todas as curvas de COD/COD_0 em função do tempo mostram as três etapas de reação bem caracterizadas com exceção do nível -1 para T e $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Para a maior concentração de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (160 mM) há um pequeno patamar até 10 minutos de reação e as conversões chegam a 95% em 120 minutos. Para o nível -1 de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (60 mM) as curvas para T -1 (30°C) e T +1 (50°C) têm um patamar inicial até 30 minutos atingindo no final de 120 minutos conversões de 70 e 80%, respectivamente. A temperatura também apresenta um efeito positivo para as curvas para um mesmo nível de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e temperatura maior (50°C), tendo sempre um valor de COD menor que a curva para 30°C após o período inicial em que o COD permanece num patamar.

O erro experimental foi calculado para os três ensaios realizados no ponto central do plano experimental, obtendo-se um desvio médio de $28,89 \text{ mgC L}^{-1}$. A concordância das repetições pode ser observada na Figura 4.7.

O pH do meio reacional não foi controlado durante o processo UV/ H_2O_2 . Os valores do pH em função do tempo de reação para os experimentos nos níveis +1 e -1 da concentração de PEG são apresentados na Figura 4.8 (a) e (b) respectivamente. Mesmo nos experimentos com menor remoção de COD, como para o realizado com maior concentração de PEG e níveis -1 de temperatura e $[\text{H}_2\text{O}_2]$, Figura 4.8(a), o pH cai e permanece constante até o final da reação. A queda do pH está relacionada à formação de ácidos orgânicos, que são de difícil oxidação e permanecem no meio reacional, mantendo o COD elevado. Nos casos em que houve maior remoção de COD, por exemplo, para menor concentração de PEG e níveis +1 de temperatura e $[\text{H}_2\text{O}_2]$, Figura 4.8(b), o pH volta a subir, neste caso a partir de 60 minutos, indicando a oxidação de tais ácidos. A caracterização de intermediários será abordada no item de análise de HPLC.

(a)

(b)

Figura 4.6 – COD em função do tempo de reação para PEG, no processo UV/H₂O₂. Concentração inicial: (a) (1477±104) mgC L⁻¹ e (b) (538±49) mgC L⁻¹. ◆ + +; □ + -; △ - +; ● - -. Primeiro sinal nível de T e segundo nível de [H₂O₂]³.

³ Os valores das concentrações utilizadas em cada nível e das condições experimentais podem ser vistos na Tabela 3.1.

Figura 4.7 – Comparação entre os três experimentos realizados no ponto central, para o processo UV/H₂O₂. [PEG]=1000 mgC L⁻¹ [T]=40 °C e [H₂O₂]=110 mM.

Figura 4.8 – pH em função do tempo de reação para PEG, durante o processo UV/H₂O₂. Concentração inicial (a) 1435±35 mgC L⁻¹ and (b) 562±26 mgC L⁻¹. ◆ + +; □ + -; Δ - +; ● - -. Primeiro sinal nível de T e segundo nível de [H₂O₂].

4.2.1.3 Poliacrilamida – Processo Foto-Fenton

Em todos os experimentos para PAM a cor da solução era amarela no início ficando mais escura e turva, voltando a ficar amarela mais clara no final da reação, com tonalidades variando em alguns experimentos. Outras características comuns em

todos os ensaios foram separação de fases e tendência do pH aumentar durante o experimento sendo constantemente controlado para permanecer em 3. Este aumento do pH pode ser atribuído à formação de compostos de natureza alcalina. Suzuki et al. (1979), atribuem uma forte banda de absorção em 1400 cm^{-1} no espectro infravermelho de soluções aquosas de PAM, submetidas a ozonização com radiação UV, à formação de nitratos, provenientes da oxidação dos grupos amida da PAM. A hidrólise dos grupos laterais amida também pode levar à liberação dos íons amônio, o que elevaria o pH da solução (Caufield et al., 2003).

A separação de fases leva a uma queda brusca de COD, porque parte da matéria orgânica que estava em solução passa para a fase sólida, diminuindo a carga orgânica da solução, que é analisada. Este efeito pode ser observado na Figura 4.5(a) para o ensaio com concentrações nos níveis $[\text{Fe(II)}] +1$ (2.5 mM) e $[\text{H}_2\text{O}_2] -1$ (300 mM) em que a remoção de COD está em 20% aos 120 minutos e passa a 67% aos 150 minutos.

Para a maior concentração de PAM ($1477 \pm 104\text{ mgC L}^{-1}$), Figura 4.9(a), as curvas de COD/COD_0 em função do tempo apresentam um comportamento semelhante atingindo 94% de remoção de COD, com exceção da correspondente ao ponto $[\text{Fe(II)}] +1$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] -1$. Neste caso há uma acentuada etapa inicial em que o COD praticamente não varia, até aproximadamente 120 minutos, caindo abruptamente quando houve separação de fases, voltando a ter uma queda lenta após 150 minutos, quando a adição de peróxido foi interrompida. A comparação desta curva com a de $[\text{Fe(II)}] +1$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] +1$ (700 mM), mostra a influência positiva do peróxido na remoção de COD para PAM.

Para a menor concentração de PAM ($538 \pm 49\text{ mgC L}^{-1}$), Figura 4.9(b), as remoções de COD atingiram mais de 95% em todos os experimentos, mas muito mais rapidamente que para as concentrações mais altas de PAM. As curvas para $[\text{Fe(II)}] -1$ (0.5 mM) apresentam uma queda de COD muito mais rápida que as do nível $[\text{Fe(II)}] +1$, atingindo 100% de remoção em aproximadamente 90 minutos de reação. As curvas para $[\text{Fe(II)}] +1$ têm uma queda mais lenta de COD mostrando a influência negativa do ferro em altas concentrações.

(a)

(b)

Figura 4.9 – COD em função do tempo de reação para PAM. Concentração inicial:
 (a) $(1477 \pm 104) \text{ mgC L}^{-1}$ and (b) $(538 \pm 49) \text{ mgC L}^{-1}$. $\blacklozenge$ + +; $\square$ + -; $\triangle$ - +; $\bullet$ - -.
 Primeiro sinal nível de $[\text{Fe(II)}]$ e segundo nível de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ⁴.

⁴ Os valores das concentrações utilizadas em cada nível e das condições experimentais podem ser vistos na Tabela 3.1.

O erro experimental foi calculado nos três ensaios realizados no ponto central do plano experimental, obtendo-se um desvio médio de $65,2 \text{ mgC L}^{-1}$. As repetições são apresentas na Figura 4.10. Observa-se que os maiores desvios ocorrem no início do experimento.

Figura 4.10 – Comparação entre os três experimentos realizados no ponto central para o processo foto-Fenton. $[\text{PAM}] = 1000 \text{ mgC L}^{-1}$ $[\text{Fe(II)}] = 1,5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mM}$.

4.2.1.4 Polivinilpirrolidona – Processo Foto-Fenton

Em todos os experimentos com PVP houve separação de fases, formação de espuma e a solução apresentou coloração variando de amarelo inicialmente escurecendo até ficar marrom e haver formação de partículas voltando a clarear no final do experimento.

Como no caso da poliacrilamida o efeito da separação de fases na queda de COD para PVP pode ser observado na Figura 4.11(a) para o nível $[\text{Fe(II)}] -1$ ($0,5 \text{ mM}$) e $[\text{H}_2\text{O}_2] -1$ (150 mM) em que a remoção de COD vai de 4% aos 45 minutos para 63% aos 60 minutos e também para a menor concentração de PVP, Figura 4.11(b) para o nível $[\text{Fe(II)}] +1$ ($1,5 \text{ mM}$) e $[\text{H}_2\text{O}_2] -1$, em que a remoção de COD vai de 9% aos 15 minutos para 86% aos 30 minutos. Observa-se na Figura 4.11(a) que todos os experimentos apresentaram curvas de COD com as três etapas de reação

bem caracterizadas. O efeito negativo do ferro pode ser observado comparando-se as curvas para um mesmo nível de $[H_2O_2]$.

Para a menor concentração de PVP, Figura 4.11(b), em todos os ensaios a remoção de COD atingiu 100% em 180 minutos e 95% em 75 minutos, indicando que mesmo os níveis -1 das variáveis $[Fe(II)]$ e $[H_2O_2]$, são concentrações altas o suficiente para mineralizar completamente $546 \pm 16 \text{ mgC L}^{-1}$ de PVP. Outra característica destes experimentos é que as curvas para o nível $[H_2O_2] +1$ (250 mM) apresentam uma queda de COD um pouco mais lenta que as do nível $[H_2O_2] -1$, independente do nível de $[Fe(II)]$. Porém, as curvas para o nível $[H_2O_2] -1$, foram as que apresentaram as maiores quedas de COD devido à formação de sólidos. Para o nível -1 de $[PVP]$ o peróxido pode estar em excesso quando sua concentração está no nível +1 (500 mM), de tal forma que o próprio peróxido age como sequestrante dos radicais hidroxila (Chang e Young, 2000), apresentando remoções menores, quando comparado ao nível -1 de $[H_2O_2]$, na Figura 4.11(b).

O erro experimental foi calculado para os três ensaios realizados no ponto central do plano experimental, obtendo-se um desvio médio de $35,4 \text{ mgC L}^{-1}$. A concordância das repetições pode ser observada na Figura 4.12.

(a)

(b)

Figura 4.11 – COD em função do tempo de reação para PVP. Concentração inicial:

(a) $(1591 \pm 53) \text{ mgC L}^{-1}$ e (b) $(546 \pm 16) \text{ mgC L}^{-1}$ ♦ ++; □ +-; Δ - +; ● - -.
Primeiro sinal nível de $[\text{Fe(II)}]$ e segundo nível de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ⁵.

⁵ Os valores das concentrações utilizadas em cada nível e das condições experimentais podem ser vistos na Tabela 3.1

Figura 4.12 – Comparação entre os três experimentos realizados no ponto central para o processo foto-Fenton. [PVP]=1000 mgC L⁻¹ [Fe(II)]=1,0 mM e [H₂O₂]=200 mM.

4.2.2 Análise Estatística

Para quantificar a importância das variáveis de processo, os resultados experimentais de COD foram usados em uma análise de sensibilidade baseada na técnica de resposta (Box et al., 1978). Embora todas as curvas de COD em função do tempo sugiram uma dependência não linear das respostas sobre as variáveis dependentes, o projeto fatorial é baseado em um modelo linear e, desta forma, deve-se considerar que não serão avaliadas contribuições quadráticas ou cúbicas para [Pol], [Fe(II)] e [H₂O₂], exceto sua interação. O modelo estatístico para o projeto fatorial completo 2³ é dado pela equação E12, em que b são os coeficientes, x as variáveis independentes (x_1 : [Pol], x_2 [Fe(II)] ou T e x_3 [H₂O₂]) e $\hat{y}(x_1, x_2, x_3)$ é a resposta.

$$\begin{aligned} \hat{y}(x_1, x_2, x_3) = & b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 \\ & + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3 \end{aligned} \quad \text{E12}$$

Como variáveis resposta foram utilizadas: a taxa média de degradação R_{Av} , a taxa máxima de degradação R_{max} , a porcentagem de COD removido até o final da reação $\%Rem$ e o tempo em que o COD permanece em um patamar, correspondente a primeira etapa do processo T_I . A escolha destas quatro respostas é uma tentativa de avaliar o comportamento das curvas de COD em função do tempo para cada polímero. A taxa média de degradação R_{Av} , baseada no tempo em que cessa a adição de peróxido (Equação E13), é um compromisso entre a taxa de degradação inicial, que é difícil de calcular devido a patamares (plateaus) em algumas curvas de COD em função do tempo, e a taxa de degradação calculada para todo o experimento, que pode ser confundida para experimentos com curvas de COD em função do tempo completamente diferentes. A $\%Rem$ (Equação E14) avalia a eficiência do processo em termos de queda de COD durante todo o experimento, mas não considera o comportamento das curvas ao longo do tempo. A presença de patamares, ou seja, uma remoção inicial muito lenta é avaliada por T_I que é dado pelo encontro da reta que define o patamar inicial com a reta correspondente à maior velocidade de queda de COD, cuja inclinação corresponde à taxa máxima de degradação, R_{max} . A Figura 4.13 mostra como foram calculados T_I e R_{max} e também os tempos em que $\%Rem$ e R_{Av} são calculados de acordo com as equações E13 e E14 para PAM com concentrações: $[PAM]=1384 \text{ mgC L}^{-1}$; $[Fe(II)]=0.5 \text{ mM}$ e $[H_2O_2]=300 \text{ mM}$.

$$R_{Av} = \frac{COD_{inicial} - COD_{H_2O_2}}{t_{H_2O_2} - t_{inicial}} \quad E13$$

$$\%Rem = 100 \cdot \frac{(COD_{inicial} - COD_{final})}{COD_{inicial}} \quad E14$$

Em que $COD_{inicial}$ e COD_{final} são os valores de COD medidos no início e no final do experimento $t_{inicial}$ e t_{final} , respectivamente, e $COD_{H_2O_2}$ é o valor de COD medido quando cessa a adição de peróxido de hidrogênio, $t_{H_2O_2}$. Para estas respostas calcularam-se os efeitos das variáveis: $[Pol]$ (concentração inicial de cada polímero), $[Fe(II)]$ ou T e $[H_2O_2]$ designadas como x_1 , x_2 e x_3 respectivamente, bem como de suas interações, utilizando-se o programa de estatística STATGRAPHICS®.

Figura 4.13 – Respostas utilizadas na análise estatística. [PAM]=1384 mgC L⁻¹, [Fe(II)]=0.5 mM e [H₂O₂]=300 mM.

Os valores das respostas: taxa média de degradação (R_{Av}), taxa máxima de degradação (R_{max}), T_I e porcentagem de remoção (%Rem), para PEG, processos foto-Fenton e UV/H₂O₂, PAM e PVP são apresentados nas Tabelas 4.1, 4.3, 4.5 e 4.7, respectivamente. Os valores dos parâmetros do modelo estatístico, para cada resposta, o valor P obtido pela análise de variância e os coeficientes de determinação são mostrados nas Tabelas 4.2, 4.4, 4.6 e 4.8 para cada polímero. Em geral o ajuste foi bom, com coeficientes de determinação acima de 0.9, exceto no caso de T_I para os experimentos com PEG. Isto é devido a grande dificuldade encontrada em medir este tempo inicial para experimentos do PEG em que não houve separação de fases e o COD apresentou uma queda muito lenta durante todo o experimento.

As Figuras 4.14 a 4.17 mostram o diagrama de Pareto para PEG foto-fenton e UV/H₂O₂, PAM e PVP, respectivamente. O diagrama de Pareto apresenta o valor de cada um dos efeitos estimados em ordem decrescente de magnitude. O comprimento de cada barra corresponde ao efeito estimado dividido pelo desvio-padrão. Isto é equivalente a estatística t -Student para cada efeito.

O tempo correspondente à primeira etapa do processo T_1 , Figuras 4.14 a 4.17 (a), para os três polímeros, para o processo foto-Fenton, apresenta efeitos similares, com concentração do polímero e de ferro com influência positiva e $[H_2O_2]$ negativa. A concentração de H_2O_2 afeta a formação de radicais hidroxila, assim quando $[H_2O_2]$ está no nível -1 há menos ataque e quebra das moléculas, e os radicais poliméricos e produtos de cadeia grande formados podem se complexar com o ferro. Bossmann et al. (2001a e 2001b) e Lei et al. (1998) verificaram a formação de complexos entre álcool polivinílico e ferro durante o processo foto-Fenton e que tais complexos são menos suscetíveis ao ataque de radicais hidroxila e podem se combinar e coalescer. Atribui-se a formação de partículas sólidas para PAM e PVP a um mecanismo semelhante ao do PVA, proposto por estes autores. Portanto um aumento na quantidade de ferro e de polímero leva a uma queda inicial mais lenta de COD, período T_1 maior, seguido da precipitação. Para PEG, no processo UV/ H_2O_2 a temperatura e a $[H_2O_2]$ apresentam um efeito negativo em T_1 , pois um aumento nestas variáveis leva a uma queda inicial mais acentuada, diminuindo o patamar. Para PEG para ambos os processos, nenhum dos efeitos foi significativo para esta resposta ($P < 0.05$), conforme mostram os valores de P na Tabela 4.2 e 4.4 e para PAM e PVP foram significativos $[Fe(II)]$ e $[Pol]$ (Tabelas 4.6 e 4.8).

A porcentagem final de remoção de COD ($\%Rem$), Figuras 4.14, 4.16 e 4.17 (b), também apresentou respostas similares para o processo foto-Fenton para os três polímeros com $[Pol]$ e $[Fe(II)]$ com influência negativa e $[H_2O_2]$ com influência positiva. Para altas concentrações dos polímeros maiores quantidades de reagentes são necessárias para converter uma dada quantidade inicial de COD, o que leva a influência negativa da $[Pol]$. De um modo geral, para o processo foto-Fenton pode-se concluir que para obter maiores porcentagens de remoção final de COD é necessário diminuir a concentração de ferro e aumentar a concentração de $[H_2O_2]$. Nos diagramas de Pareto, Figuras 4.14, 4.16 e 4.17 (b), a interação $[H_2O_2]$ - $[Fe(II)]$ é positiva, como esperado para o processo foto-Fenton. Para PEG no processo UV/ H_2O_2 o aumento da temperatura e da concentração de H_2O_2 também aumentam a porcentagem máxima de COD removido até o final do processo.

Para a taxa média de degradação R_{Av} , Figuras 4.14 a 4.17 (c), a concentração de $[H_2O_2]$ e $[Pol]$ tiveram influência positiva para o processo foto-Fenton, uma vez

que a taxa média de degradação depende da concentração de reagentes. A concentração de $[\text{Fe(II)}]$ teve efeito negativo, embora este seja também um dos reagentes, devido ao excesso de sua concentração no nível +1, o que favorece a formação de complexos solúveis com os polímeros e seus fragmentos e intermediários poliméricos, afetando negativamente o processo de degradação. Para o processo UV/ H_2O_2 a temperatura também favorece o aumento da taxa média de degradação.

A taxa máxima de reação R_{max} , Figuras 4.14 a 4.17 (d), indica a máxima inclinação da curva de COD em função do tempo, que é diretamente afetada pela separação de fases, como observado para PAM e PVP. Na Tabela 4.5, por exemplo, para [PAM] no nível +1, $[\text{Fe(II)}]$ +1 e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ -1, apesar de R_{max} apresentar um valor alto a porcentagem final de COD removida ($\%Rem$) é a mais baixa de todos os experimentos e o tempo de indução (T_I) é o maior. Para PEG e PVP a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ tem influência positiva sobre R_{max} , já para PAM seu efeito é negativo. Como discutido anteriormente a concentração de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ pode estar em excesso levando à formação de moléculas menores que não formam complexos com o ferro e conseqüentemente não coalescem. A $[\text{Fe(II)}]$ favoreceu o aumento de R_{max} somente para PVP e a concentração de polímero teve influência positiva somente para PAM. Das quatro respostas estudadas R_{max} é a menos clara para o processo foto-Fenton, provavelmente devido ao baixo número de pontos experimentais durante o tempo relativamente curto de formação de sólidos. Para o processo UV/ H_2O_2 , a concentração de PEG é a única variável que prejudica a taxa máxima de remoção.

Analisando-se as quatro respostas e o intervalo estudado pode-se concluir que para PEG e PAM, no processo foto-Fenton, o nível mínimo de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ pode ser aumentado para levar a maiores valores de R_{Av} , R_{max} e $\%Rem$ principalmente quando a concentração destes polímeros for máxima (1500 mgC L^{-1}). O nível máximo de Fe(II) pode ser diminuído porque além de seu efeito ser negativo para estas respostas, e aumentar o tempo de indução T_I , é sempre importante, do ponto de vista de aplicação, trabalhar com as menores concentrações possíveis de reagentes.

Com relação às interações das variáveis, as Figuras 4.14 a 4.17, mostram que os efeitos dependem de cada polímero. Possivelmente isto é devido às diferentes

razões de concentrações de reagentes utilizados em cada caso e também a diferentes estruturas dos polímeros estudados.

A característica mais importante para PVP foi o efeito do $[H_2O_2]$ ser baixo e não significativo para todas as respostas com exceção de R_{max} , o que indica que o intervalo desta variável está em uma faixa em que sua influência não pôde ser avaliada. Como os valores de %Rem são muito altos, seria interessante diminuir os níveis máximo e mínimo de $[H_2O_2]$ e $[Fe(II)]$ para poder avaliar seu efeito nas respostas. Uma possível explicação para a escolha desta faixa equivocada de concentrações é que os experimentos exploratórios para PVP foram realizados com uma concentração inicial de 4000 mgC L^{-1} , e no plano experimental este valor foi mudado para 1500 mgC L^{-1} como máximo. Apesar da diminuição da concentração dos reagentes, com relação aos experimentos exploratórios, estas ainda foram superestimadas para as concentrações de PVP utilizadas. Inclusive o tempo de reação poderia ser de 120 minutos, como para o PEG.

Para o processo UV/ H_2O_2 o aumento da $[H_2O_2]$ e da temperatura favorecem as respostas R_{Av} , R_{max} e %Rem e prejudica T_1 , ou seja diminui o patamar inicial, já o aumento da concentração de polímero tem o efeito inverso.

Tabela 4.1 – Respostas analisadas para PEG, processo foto-Fenton.

Níveis			Respostas			
[PEG] (mgC L ⁻¹)	[Fe(II)] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)	R_{Av} (mgC L ⁻¹ min ⁻¹)	R_{max} (mgC L ⁻¹ min ⁻¹)	T_1 (min)	%Rem (%)
+1	+1	+1	9,6	13,8	30,0	63,2
+1	+1	-1	3,5	4,5	45,0	20,1
+1	-1	+1	11,5	12,9	24,0	69,1
+1	-1	-1	3,2	7,7	50,4	21,2
-1	+1	+1	6,3	18,6	21,9	100,0
-1	+1	-1	3,7	4,5	29,1	37,3
-1	-1	+1	6,6	17,9	12,5	100,0
-1	-1	-1	5,8	10,1	34,2	91,8
0	0	0	7,1	10,9	42,6	70,8
0	0	0	7,6	15,8	43,9	67,7
0	0	0	7,8	10,4	37,8	69,8

Figura 4.14 – Pareto padronizado para PEG, processo foto-Fenton.

Tabela 4.2 – Parâmetros estimados e valores P dos componentes da análise de regressão para PEG, processo foto-Fenton.

	R_{Av}		R_{max}		T_1		%Rem	
Parâmetros	Coeficientes	^a P	Coeficientes	P	Coeficientes	P	Coeficientes	P
Intersecção	6,624		24,551		33,763		67,371	
x_1 : [PEG]	0,666	0,193	5,219	0,197	6,462	0,146	-23,204	0,000
x_2 : [Fe(II)]	-0,501	0,267	-4,939	0,395	0,612	0,865	-3,928	0,027
x_3 : [H ₂ O ₂]	2,224	0,011	-8,201	0,016	-8,787	0,077	16,466	0,000
x_1x_2	0,086	0,842	-5,167	0,751	-0,432	0,898	2,199	0,107
x_1x_3	1,356	0,042	-0,729	0,398	-1,562	0,669	6,264	0,007
x_2x_3	-0,051	0,906	5,921	0,257	3,237	0,400	2,459	0,085
$x_1x_2x_3$	-0,499	0,299	4,895	0,765	-0,387	0,914	-3,669	0,032
R^2 (×100)	94,2		91,2		80,1		99,7	

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

Tabela 4.3 – Respostas analisadas para PEG, processo UV/H₂O₂.

Níveis			Respostas			
[PEG] (mgC L ⁻¹)	T (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)	R_{Av} (mgC L ⁻¹ min ⁻¹)	R_{max} (mgC L ⁻¹ min ⁻¹)	T_1 (min)	%Rem (%)
+1	+1	+1	67,5	17,4	42,7	9,6
+1	+1	-1	12,3	3,2	32,0	2,2
+1	-1	+1	43,2	10,8	70,0	3,8
+1	-1	-1	7,2	1,7	76,0	0,7
-1	+1	+1	98,6	12,9	26,0	6,1
-1	+1	-1	83,7	7,9	50,6	4,0
-1	-1	+1	94,2	7,8	25,4	4,9
-1	-1	-1	70,7	6,8	65,1	2,7
0	0	0	66,8	8,5	34,0	5,5
0	0	0	63,7	8,8	34,6	5,3
0	0	0	63,5	8,7	37,1	5,3

Figura 4.15 – Pareto padronizado para PEG, processo UV/H₂O₂.

Tabela 4.4 – Parâmetros estimados e valores P dos componentes da análise de regressão para PEG, processo UV/H₂O₂.

	R_{Av}		R_{max}		T_I		%Rem	
Parâmetros	Coeficientes	^a P	Coeficientes	P	Coeficientes	P	Coeficientes	P
Intersecção	4,556		8,593		44,840		62,089	
x_I : [PEG]	-0,162	0,663	-0,277	0,018	6,692	0,197	-26,515	0,001
x_2 : T	1,237	0,035	1,775	0,000	-10,665	0,078	6,472	0,058
x_3 : [H ₂ O ₂]	1,842	0,012	3,657	0,000	-7,450	0,163	15,567	0,005
$x_I x_2$	0,622	0,162	0,247	0,024	-7,165	0,175	2,117	0,399
$x_I x_3$	0,777	0,104	2,160	0,000	8,620	0,123	5,967	0,070
$x_2 x_3$	0,527	0,216	1,127	0,000	3,977	0,399	0,700	0,767
$x_I x_2 x_3$	0,552	0,199	0,130	0,114	0,192	0,965	2,865	0,277
R²(×100)	95,0		99,9		87,8		98,7	

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

Tabela 4.5 – Respostas analisadas para PAM.

Níveis			Respostas			
[PAM] (mgC L ⁻¹)	[Fe(II)] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)	R_{Av} (mgC L ⁻¹ min ⁻¹)	R_{max} (mgC L ⁻¹ min ⁻¹)	T_I (min)	%Rem (%)
+1	+1	+1	8,1	13,2	79,7	94,6
+1	+1	-1	6,4	21,9	112,3	72,4
+1	-1	+1	9,4	16,6	59,1	96,5
+1	-1	-1	9,8	25,2	67,6	95,9
-1	+1	+1	3,3	6,9	33,4	95,8
-1	+1	-1	3,0	5,6	54,9	94,6
-1	-1	+1	4,0	11,1	15,0	100,0
-1	-1	-1	3,5	12,1	0,0	100,0
0	0	0	6,6	10,4	65,1	93,9
0	0	0	6,2	10,6	67,3	91,3
0	0	0	5,5	9,4	63,4	94,3

Figura 4.16 – Pareto padronizado para PAM, processo foto-Fenton.

Tabela 4.6 – Parâmetros estimados e valores P dos componentes da análise de regressão para PAM.

	R_{Av}		R_{max}		T_I		%Rem	
Parâmetros	Coeficientes	^a P	Coeficientes	P	Coeficientes	P	Coeficientes	P
Intersecção	5,598		13,001		56,167		93,592	
x_1 : [PAM]	2,477	0,000	5,164	0,023	26,927	0,006	-3,857	0,005
x_2 : [Fe(II)]	-0,745	0,021	-2,180	0,165	17,320	0,020	-4,377	0,003
x_3 : [H ₂ O ₂]	0,277	0,191	-2,131	0,172	-5,930	0,218	3,000	0,009
x_1x_2	-0,445	0,074	0,503	0,702	-1,000	0,810	-1,985	0,029
x_1x_3	0,060	0,739	-2,203	0,162	-4,320	0,340	2,692	0,013
x_2x_3	0,232	0,252	0,274	0,833	-7,572	0,142	2,857	0,011
$x_1x_2x_3$	0,295	0,170	-0,307	0,813	1,537	0,714	2,550	0,015
R²(×100)	98,87		90,61		96,30		98,90	

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

Tabela 4.7 – Respostas analisadas para PVP.

Levels			Answers for PVP			
[PVP] (mgC L ⁻¹)	[Fe(II)] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)	R_{Av} (mgC L ⁻¹ min ⁻¹)	R_{max} (mgC L ⁻¹ min ⁻¹)	T_1 (min)	%Rem (%)
+1	+1	+1	8,7	22,1	81,0	89,3
+1	+1	-1	7,3	18,3	108,8	70,6
+1	-1	+1	10,9	20,7	50,6	98,8
+1	-1	-1	9,1	60,2	45,0	92,1
-1	+1	+1	3,7	13,7	17,6	100,0
-1	+1	-1	3,5	26,5	15,0	100,0
-1	-1	+1	3,6	11,1	15,0	100,0
-1	-1	-1	3,7	28,1	2,6	99,5
0	0	0	6,7	27,5	49,7	100,0
0	0	0	7,1	20,9	47,6	99,5
0	0	0	7,9	20,8	46,0	99,6

Figura 4.17 - Pareto padronizado para PVP, processo foto-Fenton.

Tabela 4.8 – Parâmetros estimados e valores P dos componentes da análise de regressão para PVP.

	R_{Av}		R_{max}		T_I		%Rem	
Parâmetros	Coeficientes	^a P	Coeficientes	P	Coeficientes	P	Coeficientes	P
Intersecção	6,574		-24,551		43,526		95,405	
x_1 : [PVP]	2,691	0,004	-5,219	0,026	29,403	0,0005	-6,080	0,0418
x_2 : [Fe(II)]	-0,514	0,211	4,939	0,030	13,654	0,0050	-3,812	0,1212
x_3 : [H ₂ O ₂]	0,399	0,307	8,201	0,008	-0,904	0,6563	3,235	0,1662
x_1x_2	-0,489	0,229	5,167	0,027	9,904	0,0125	-3,932	0,1137
x_1x_3	0,384	0,322	0,729	0,606	-4,654	0,0850	3,115	0,1778
x_2x_3	-0,016	0,963	-5,922	0,019	-5,404	0,0603	1,442	0,4763
$x_1x_2x_3$	-0,101	0,775	-4,895	0,030	-2,939	0,2077	1,562	0,4439
R²(×100)	96,02		97,69		99,17		90,63	

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

4.3 Análises de HPLC

Com o objetivo de caracterizar intermediários formados durante a degradação de PEG e PAM, desenvolveram-se métodos para a identificação e quantificação de alguns ácidos orgânicos, além de acrilamida e oxamida. As condições de realização das análises, como vazão, eluente, temperatura, coluna, tempos de retenção e substâncias identificadas podem ser vistas nas Figuras 4.18 e 4.19. Apenas o ácido acrílico não foi mostrado, pois seu tempo de retenção de 29,2 minutos prolongaria o eixo das abscissas prejudicando a visualização dos primeiros compostos.

Figura 4.18 – Cromatograma obtido com o método para separação de ácidos orgânicos. Concentração de 300 µg mL⁻¹, λ=220 nm.

As concentrações mínima e máxima utilizadas para levantamento da curva de calibração para os ácidos orgânicos foram de 25 e 500 µg mL⁻¹, respectivamente.

Figura 4.19 – Cromatograma obtido com o método para separação de oxamida, acrilamida, ácido oxálico e ácido oxâmico. Concentração de 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$, $\lambda = 205\text{nm}$.

Em relação à PAM, buscou-se a caracterização, principalmente de seu monômero, acrilamida, seguido de oxamida e ácido oxâmico, citados como intermediários da degradação de PAM por Gröllmann e Schnabel (1982). Os métodos encontrados na literatura utilizam coluna C18 para determinação de acrilamida, mas os outros dois compostos não são citados: Caulfield et al. (2002, 2003); Smith et al. (1996, 1997) e Vers (1999) utilizaram uma coluna de ácido em série com a C18, precedendo-a. Durante todo o desenvolvimento do método, considerou-se que outros ácidos orgânicos, como fórmico e acético estariam presentes nas amostras de PAM que seriam analisadas. Por isso testaram-se soluções contendo além dos três compostos também alguns ácidos. Assim, após muitos testes com a C18, optou-se por utilizar somente a coluna para ácidos PRP X-300, que separou muito bem a acrilamida e a oxamida, porém o tempo de retenção do ácido oxâmico se sobrepôs ao ácido glioxílico, 2,35 e 2,42 minutos, respectivamente, não sendo possível separar estes dois compostos. A Figura 4.20 mostra o cromatograma obtido para uma solução sem ácido glioxílico.

O limite inferior de detecção da acrilamida e da oxamida, para este método, foi de 50 ppb e o superior de 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para a acrilamida e 340 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para a oxamida.

4.3.1 Polietilenglicol

Com o objetivo de acompanhar a formação de intermediários e a quebra de cadeias, trabalhou-se com PEG de dois tamanhos de cadeia iniciais: massas molares de 6000 e 20000 g mol⁻¹. Determinaram-se duas condições experimentais, chamadas PC e P1 detalhadas na Tabela 4.9, para as análises de HPLC e GPC.

Tabela 4.9 – Níveis das variáveis nos experimentos que foram analisados por HPLC e GPC.

Variáveis	[Pol] (mgC L ⁻¹)	[Fe(II)] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)
PEG Foto-Fenton (30 °C)			
PC	1000	1,0	110
P1	1000	0,5	60
PEG UV/H₂O₂			
	[Pol] (mgC L ⁻¹)	T (°C)	[H ₂ O ₂] (mM)
PC	1000	40	110
P1	1000	30	60

O ponto PC corresponde ao ponto central do planejamento experimental; o ponto P1 tem a concentração de PEG do ponto central e as demais do nível -1 do plano. Buscou-se com isto uma degradação mais lenta, de modo que possíveis intermediários permanecessem em solução o tempo suficiente e em concentração suficiente para sua análise. O valor máximo da massa molar de PEG foi de 20000 g mol⁻¹ devido à limitação das colunas para GPC disponíveis (máximo de 50000 g mol⁻¹). Os valores de COD em função do tempo são mostrados na Figura 4.20, para os oito experimentos analisados.

(a)

(b)

Figura 4.20 – COD em função do tempo de reação para PEG. PC: ◆ Mw=20000 g mol⁻¹; ■ Mw= 6000 g mol⁻¹; P1: △ Mw= 6000 g mol⁻¹; * Mw=20000 g mol⁻¹.

Como pode ser observado nas Figuras 4.20 (a) e (b), os experimentos do ponto P1 tiveram uma menor remoção de COD, para ambos os processos, independentemente do tamanho inicial da cadeia polimérica. Apenas para os experimentos do PC houve uma diferença na remoção final de COD de 14%, tanto para foto-Fenton, quanto para UV/H₂O₂, quando a massa molar foi aumentada de 6000 para 20000 g mol⁻¹. A variação do pH em função do tempo, Figura 4.21, para o processo UV/H₂O₂ evidencia como as duas condições experimentais P1 e PC influenciaram na formação de compostos intermediários. Para os experimentos P1 o pH permanece constante após 60 minutos e para os PC o pH começa a subir após 60 minutos, indicando a oxidação dos intermediários ácidos.

Figura 4.21 – Variação do pH em função do tempo para PEG de 6000 e 20000 g mol⁻¹, processo UV/H₂O₂, nas condições experimentais PC.

As Figuras 4.22 e 4.23 mostram a variação da concentração dos ácidos detectados durante os processos UV/H₂O₂ e foto-Fenton, para PEG de massa molar 6000 e 20000 g mol⁻¹, para as condições experimentais PC e P1.

Os gráficos (a, b) da Figura 4.22 permitem avaliar o efeito do aumento do tamanho da cadeia de 6000 g mol⁻¹ para 20000 g mol⁻¹, no processo foto-Fenton, para experimentos realizados com as condições experimentais do ponto central. Os ácidos detectados para a condição PC são os mesmos para ambos os tamanhos de cadeia, ácidos: acético, fórmico e glicólico. O tamanho da cadeia polimérica

influenciou na máxima concentração de ácido fórmico e no tempo em que este valor foi atingido: para o PEG 6000 foi de 31 mM aos 30 minutos e para o PEG 20000 12 mM aos 60 minutos de reação. Outra característica comum para PC foi a oxidação total do ácido fórmico a partir de 75 minutos para PEG 6000 e 105 minutos para PEG 20000. O ácido glicólico apresenta concentração máxima de 1,77 mM para PEG 6000 PC caindo para 0,91 mM e ficando constante até o final da reação. Para o PEG 20000 PC a concentração máxima de ácido glicólico é 0,95 mM e permanece praticamente constante até o final da reação, terminando em 0,69 mM. A concentração de ácido acético atingiu um valor máximo próximo de 6 mM para os dois casos e permaneceu constante até o final da reação. O ácido oxálico aparece em concentrações muito baixas, 0,20 mM e o malônico apenas em traços para os dois casos.

Os ácidos detectados para a condição experimental PC, com maior concentração de reagentes e P1, com menor, foram os mesmos como mostra a Figura 4.22 (c) e (d). Para a condição P1 o tamanho da cadeia polimérica praticamente não influenciou na formação dos ácidos orgânicos. A concentração máxima de ácido fórmico para PEG 6000 e 20000 tem valores próximos, 10,5 e 11,3 mM, é atingida quase ao mesmo tempo e cai muito pouco até o final de experimento. A formação de ácido glicólico também é pouco afetada pelo tamanho da cadeia, suas concentrações máximas têm valores próximos, PEG 6000 3,43mM e PEG 20000 3,22 mM, e suas curvas de concentração ao longo do tempo têm comportamento similares. As curvas de ácido acético para P1 permanecem num patamar até o final da reação para ambos os tamanhos de cadeia.

Para o processo UV/H₂O₂, Figura 4.23, os principais ácidos encontrados também são o fórmico e o acético, porém foi detectado ácido malônico e não glicólico como para foto-Fenton. Para a condição PC, Figuras 4.23 (a) e (b), PEG 6000 apresenta a máxima concentração de ácido fórmico 12,8 mM aos 45 minutos e PEG 20000 12,3 mM aos 60 minutos e em ambos os casos este é completamente oxidado até o final da reação. A formação de ácido acético é praticamente idêntica para PEG 6000 e 20000 e atinge o valor máximo de aproximadamente 8 mM até o final da reação. O ácido malônico aparece em concentrações baixas, sendo a maior de 1,45 mM para o PEG 6000 e é formado após 45 minutos, sendo totalmente

consumido até o final da reação. Para a condição P1, Figuras 4.23 (c) e (d), os ácidos detectados são os mesmos e aparecem em concentrações menores que em PC. O ácido fórmico, como para a condição P1 no sistema foto-Fenton, não chega a ser oxidado no final da reação, permanecendo em concentrações altas no meio reacional. O ácido acético como em todos os outros casos permanece num patamar no final da reação.

Figura 4.22 – Concentração dos ácidos detectados durante a oxidação do PEG para o processo foto-Fenton. Mw=6000 g mol⁻¹: (a) PC e (c) P1. Mw=20000 g mol⁻¹ (b) PC e (d) P1. Ácidos: ◆ fórmico, - acético, ○ glicólico.

Figura 4.23– Concentração dos ácidos detectados durante a oxidação do PEG para o processo UV/H₂O₂. Mw=6000 g mol⁻¹: (a) PC e (c) P1. Mw=20000 g mol⁻¹ (b) PC e

(d) P1. Ácidos: ◆ fórmico, - acético, ● malônico.

A principal diferença entre os processos foto-fenton e UV/H₂O₂ foi a formação de um pico, bem definido, de grande intensidade e tempo de retenção idêntico ao do ácido glioxílico, somente no processo UV/H₂O₂, porém, se integrado como este ácido, sua concentração seria superior à de carbono orgânico dissolvido (COD), obtido na análise de carbono orgânico total. Para o processo foto-Fenton, este composto não foi detectado. A concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) obtida pela análise de carbono orgânico total e a somatória das concentrações dos ácidos orgânicos para os processos UV/H₂O₂ e foto-Fenton são mostradas na Figura 4.24.

Figura 4.24 – TOC medido e calculado para PEG. TOC medido: ◆ foto-Fenton, □ UV/H₂O₂. TOC calculado: ● foto-Fenton, △ UV/H₂O₂

Nas Figuras 4.24 (a) e (b) para o processo foto-Fenton na condição PC, observa-se que o TOC calculado após atingir um valor máximo, começa a diminuir, indicando a oxidação dos ácidos. Já para o mesmo processo na condição P1, Figuras 4.24 (c) e (d), o TOC calculado permanece praticamente constante após atingir um valor máximo, indicando que os ácidos formados permanecem no meio reacional até o término do experimento. Para o processo UV/H₂O₂ também há uma pequena diminuição do TOC calculado para PC e estabilização para P1. Entretanto, como mencionado anteriormente, em todos os experimentos, para este processo houve a

formação de um composto não identificado, com tempo de retenção idêntico ao do ácido glioxílico.

A diferença entre o TOC medido e o calculado é atribuída a frações de PEG de menor peso molecular e oligômeros, que foram retidos na extração de fase sólida realizada antes da análise de HPLC e também a compostos não identificados como o detectado no processo UV/H₂O₂.

Um provável intermediário não identificado neste trabalho é o glicolaldeído, segundo o esquema proposto por McGinnis et al. (2000), para explicar a mineralização do etilenoglicol, Figura 4.25. McGinnis identificou como principal intermediário do processo foto-Fenton ácido fórmico e pequenas quantidades de ácido oxálico e acetaldeído. Para o processo UV/H₂O₂ foram identificados os mesmos compostos do foto-Fenton mais os ácidos glicólico, glioxílico e oxálico em maior quantidade. A diferença entre ambos os processos, segundo McGinnis, é que a presença de Fe³⁺ no sistema foto-Fenton pode sensibilizar o ácido oxálico à fotodegradação pela formação de ferrioxalato, segundo a reação 4.6

Figura 4.25 – Possível caminho para mineralização de etilenoglicol (McGinnis et al., 2000).

No presente trabalho, a concentração de ácido oxálico encontrada para o processo foto-Fenton foi 0,50 mM e para o UV/H₂O₂ de 0,31 mM para as condições PC. Neste caso, a argumentação de McGinnis é invalidada em relação ao ácido oxálico, mas pode ser aplicada à substância não identificada. É possível que esta

substância reaja com o ferro no processo foto-Fenton, mas estaria livre no processo UV/H₂O₂, sendo então detectada.

A formação dos ácidos acético e malônico é proposta segundo o esquema apresentado na Figura 4.26, sugerido por Mantzavinos et al. (1996). O ácido malônico é formado a partir da abstração de hidrogênio e oxidação do dietilenoglicol. O ácido acético é formado pela desidratação do etilenoglicol.

Figura 4.26 – Reações propostas para a formação e oxidação dos ácidos acético e malônico (Mantzavinos et al., 1996).

Embora oligômeros não tenham sido detectados, apesar de tentativas por GC/MS, trabalhos de degradação de polietilenoglicol os identificaram durante a degradação de PEG (Mantzavinos et al, 1996; 1997), e as análises de GPC indicam a rápida quebra das moléculas em frações menores. Assim, os mecanismos propostos, partindo de etilenoglicol e dietilenoglicol, são perfeitamente aplicáveis ao presente estudo.

Outro fato observado na análise dos ácidos orgânicos, que está de acordo com trabalhos de degradação de PEG, é a difícil oxidação destes ácidos, principalmente o acético. Mantzavinos et al. (1996), relataram que o ácido acético submetido à oxidação via úmida a 513 K e 2 MPa, permaneceu com concentração constante, após

60 minutos de reação. Nas Figuras 4.22 e 4.23 observa-se que o ácido acético permanece com concentração constante e que nas condições de oxidação mais brandas, P1, nenhum dos ácidos formados tende a ser oxidado, permanecendo com concentração constante.

4.3.2 Poliacrilamida

Com o objetivo de acompanhar a formação de intermediários durante a oxidação da poliacrilamida, realizou-se um experimento com o processo UV/H₂O₂, com a concentração de polímero [PAM], peróxido de hidrogênio [H₂O₂] e temperatura iguais às utilizadas no ponto central do planejamento experimental. Os valores de COD em função do tempo para PAM para ambos os processos e do pH para o UV/H₂O₂, são mostrados na Figura 4.27.

Figura 4.27 – COD em função do tempo de reação para PAM. ♦ Foto-Fenton. * UV/H₂O₂. ○ Valores de pH em função do tempo para o processo UV/H₂O₂.

A diminuição da concentração de COD em ambos os processos teve comportamento semelhante e levou a remoções finais próximas: 93% para foto-Fenton e 88,6% para UV/H₂O₂. O pH cai até 75 minutos de reação e depois sobe até um valor maior que o da solução inicial de PAM. Analogamente ao observado para o

PEG, pode-se atribuir a queda do pH à formação de compostos de natureza ácida, mas, neste caso, como o pH tende a subir, estaria indicando não só a degradação dos ácidos formados, como também a formação de compostos de natureza alcalina. Suzuki et al., 1979, atribuem uma forte banda de absorção em 1400 cm^{-1} no espectro infravermelho de soluções aquosas de PAM, submetidas a ozonização com radiação UV, à formação de nitratos, provenientes da oxidação dos grupos amida de PAM. A hidrólise dos grupos laterais amida também pode levar à liberação dos íons amônio, o que elevaria o pH da solução (Caufield et al., 2003). Infelizmente, como não se realizaram análises para identificação e quantificação de íons amônio ou nitratos, não é possível comprovar esta explicação para o aumento do pH.

Nos trabalhos pesquisados sobre a degradação da PAM e a caracterização dos intermediários formados, foram encontrados os seguintes compostos: ácido oxâmico, oxamida e formaldeído (Gröllmann e Schnabel, 1982 e Suzuki et al., 1979); acrilamida e amônia (Smith et al., 1996). Não foram desenvolvidos métodos para análise de formaldeído e amônia e não foi detectado ácido oxâmico pelo método desenvolvido devido à sua sobreposição com o ácido glioxílico. Os intermediários detectados na degradação de PAM, quando submetida aos processos foto-Fenton e UV/H₂O₂, são mostrados na Figura 4.28.

As principais diferenças entre os processos é a formação de ácido fórmico somente no foto-Fenton e a maior concentração de ácido malônico neste processo. O ácido oxálico e a oxamida foram formados nos dois processos com o primeiro em maior concentração no foto-Fenton e a segunda no UV/H₂O₂. A acrilamida, que é o composto de maior interesse devido à sua toxicidade, não foi detectada em nenhum dos processos pelo método desenvolvido, cujo limite mínimo é de 50 ppb. Comparativamente à análise de ácidos de PEG a de PAM mostrou-se muito mais complexa mesmo com a repetição dos experimentos e análises. O ácido acético foi detectado em concentrações abaixo do limite mínimo de concentração do método analítico ($25\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$, 0,42 mM) alcançando 1 mM aos 90 minutos e caindo novamente após 150 minutos, para ambos os processos

Figura 4.28 – Concentração de ácidos e oxamida em função do tempo durante a degradação de PAM (a) e (b) Foto-Fenton. (c) UV/H₂O₂. ■ Oxamida. Ácidos: ◆ Fórmico; ● Malônico; Δ Oxálico.

A Figura 4.29 mostra as concentrações dos intermediários detectados para os processos foto-Fenton e UV/H₂O₂ calculadas em mgC L⁻¹ para PAM. Como pode ser visto há uma grande distância entre o TOC calculado e medido para o processo UV/H₂O₂, já para o processo foto-Fenton, devido a alta concentração de ácido fórmico em 75, 90 e 120 minutos de reação os valores de TOC calculados correspondentes a estes pontos, se aproximam mais da curva de TOC medido. Esta análise indica que no processo UV/H₂O₂, há mais intermediários não detectados, como no caso do PEG para o mesmo processo, ou compostos de maior peso molecular que ficaram retidos na extração de fase sólida.

Figura 4.29 – TOC medido e calculado para PAM. TOC medido: ◆ foto-Fenton, □ UV/H₂O₂. TOC calculado: ● foto-Fenton, △ UV/H₂O₂.

4.4 Análises de GPC

A variação da distribuição de pesos moleculares de PEG e PAM, durante os processos oxidativos estudados, foi acompanhada por GPC. A curva de calibração, obtida com padrões de PEG, e as condições do método desenvolvido são mostradas na Figura 4.30. A equação de calibração, ajustada pelo programa de GPC é dada pela equação E15, com coeficiente de determinação (R^2) de 99,50%.

$$\text{Log(MW)} = -3,016 \times 10^{-3} \times t^3 + 0,163 \times t^2 - 3,163 \times t + 24,588 \quad \text{E15}$$

Em que 't' representa o tempo de retenção.

O padrão de menor peso molecular utilizado foi o etilenoglicol, com massa molar de 96 g mol^{-1} e tempo de retenção de 21,25 minutos. O padrão de maior massa molar foi PEG de 22400 g mol^{-1} , com tempo de retenção de 13,07 minutos. Portanto, estes são os limites da curva de calibração e nenhum pico com tempo de retenção fora deste intervalo foi analisado para evitar-se a extrapolação da curva. Embora o limite de exclusão da coluna (PolySep-GFC-P 3000) fosse de 50000 g mol^{-1} , a falta de padrões com maiores massas molares não permitiu ampliar o intervalo válido para análise. A Figura 4.31 mostra dois cromatogramas típicos das amostras de PEG, um para o processo foto-Fenton e outro para o UV/ H_2O_2 , este último com alguns picos que não puderam ser analisados, pois estavam fora da faixa, para a qual a curva de calibração foi obtida.

Figura 4.30 – Curva de calibração, com padrões de PEG, desenvolvida para as análises de GPC.

Figura 4.31 – Cromatogramas obtidos por GPC para PEG 6000, com as condições do PC, para a amostra de 60 minutos.

4.4.1 Verificação dos efeitos da Fotólise e do H_2O_2 para PEG

Com o objetivo de avaliar o efeito da radiação da lâmpada e do peróxido de hidrogênio sobre a distribuição de pesos moleculares de polietilenoglicol fizeram-se experimentos de fotólise e um experimento comparativo na ausência de luz, com a adição de H_2O_2 . Assim, para PEG 6000 e 20000 com concentração de 1000 mgC L^{-1} , foram realizados experimentos somente com a lâmpada ligada, sem adição de ferro ou H_2O_2 , denominados fotólise e outros adicionando-se H_2O_2 continuamente, até 90 minutos, sem ligar a lâmpada ou adicionar ferro. A vazão da adição de peróxido e sua concentração foram às utilizadas no ponto central do plano experimental: $1,11 \text{ mL min}^{-1}$ e 110 mM . Os resultados de carbono orgânico dissolvido em função do tempo de reação, são apresentados na Figura 4.32.

Figura 4.32 – COD em função do tempo para PEG. Fotólise: ♦ Mw=6000 □ Mw=20000 g mol^{-1} . Comparativo de H_2O_2 : ▲ Mw=6000 × Mw=20000 g mol^{-1} .

Como pode ser observado na Figura 4.32 a concentração de COD sofreu apenas uma pequena diminuição para os experimentos com H_2O_2 e quase nenhuma para fotólise. A porcentagem de remoção final de COD para os experimentos de fotólise foi: 3,42 e 2,19% para o PEG 6000 e 20000 respectivamente e para os comparativos de H_2O_2 de: 5,94 e 5,92%.

As distribuições de pesos moleculares para PEG 6000 e 20000 g mol⁻¹, para os experimentos comparativos de H₂O₂ e fotólise são mostrados nas Figuras 4.33 e 4.34, respectivamente. A Tabela 4.10 mostra os valores da massa molar média numérica (Mn), massa molar média mássica (Mw) e polidispersidade (Mw/Mn) para os valores iniciais e para alguns tempos de reação destes experimentos.

Tabela 4.10 – Valores de massa molar média numérica (Mn), massa molar média mássica (Mw) e polidispersidade (Mw/Mn), para alguns tempos de reação dos experimentos de fotólise e comparativos de H₂O₂ para PEG 6000 e 20000 g mol⁻¹.

Tempo de Reação (min)	Mn	Mw	Mw/Mn
PEG 6000 – Fotólise			
Inicial	6064	6973	1.150
10	5387	6610	1.227
30	1833	3352	1.828
60	799	2427	3.037
90	533	1803	3.381
120	634	1718	2.709
PEG 20000 – Fotólise			
Inicial	10790	25299	2.344
10	8411	22419	2.503
30	5084	10884	2.141
60	2072	7004	2.941
90	943	3414	5.178
120	409	2674	6.546
PEG 6000 – Comparativo de H₂O₂			
Inicial	4589	5151	1.122
10	3323	4770	1.435
30	4216	5018	1.190
60	3972	4836	1.217
90	3633	4656	1.282
120	3103	4383	1.412
PEG 20000 – Comparativo de H₂O₂			
Inicial	11707	20487	1,750
10	10739	19768	1.841
30	10689	19433	1.818
60	9284	17927	1.931
90	8020	16144	2.013
120	7230	15486	2.142

(a)

(b)

Figura 4.33 - Distribuição de pesos moleculares para PEG 6000 g mol⁻¹. (a) Comparativo de H₂O₂ (b) Fotólise.

(a)

(b)

Figura 4.34 - Distribuição de pesos moleculares para PEG 20000 g mol⁻¹. (a) Comparativo de H₂O₂ (b) Fotólise.

Embora os experimentos de fotólise apresentem menores remoções de COD que os comparativos de H₂O₂, as distribuições de pesos moleculares, obtidas por GPC, mostram que as cadeias sofreram cisão muito maior durante a fotólise, tanto para PEG 6000 como para 20000. As distribuições apresentadas nestas figuras

mostram padrões em concordância com processos aleatórios com deslocamento em direção a menores pesos moleculares e aumento da polidispersidade. Como pode ser observado na Tabela 4.10 os valores de M_w para a fotólise sofreram um queda de 75,4 e 89,4 % para PEG 6000 e 20000 respectivamente e de 14,9 e 24,4% para os experimentos comparativos de H_2O_2 .

No caso da fotólise a luz UV atua apenas como um iniciador do processo de degradação oxidativa descrito na secção 2.2, uma vez que o oxigênio está disponível como nos outros processos estudados, pois o sistema é aberto e agitado. Já o H_2O_2 , sem a ação da luz UV não gera radicais suficientes para levar a uma degradação significativa. Esta informação é importante considerando-se que as amostras analisadas por GPC não sofreram um tratamento para eliminação do H_2O_2 residual.

4.4.2 Análises de GPC para PEG

As Figuras 4.35, 4.37, 4.39 e 4.43 mostram os cromatogramas obtidos por GPC, para PEG para ambos os processos, em que a ordenada é a resposta do detector (que é o índice de refração) convertido em voltagem e a abscissa é o tempo de retenção das colunas cromatográficas. As Figuras 4.36, 4.38, 4.40 e 4.44 apresentam as distribuições de pesos moleculares obtidas pela análise dos cromatogramas, respeitando os limites do método. A Tabela 4.11 mostra os valores da massa molar média numérica (M_n), massa molar média mássica (M_w) e polidispersidade (M_w/M_n) para os valores iniciais e para alguns tempos de reação do PEG, no processo foto-Fenton. Infelizmente, como para o processo UV/ H_2O_2 há formação de mais de um pico, caracterizando diferentes populações, e nem todos puderam ser analisados devido à limitação do método, não serão mostrados os valores de M_w , M_n e polidispersidade para este processo.

Para PEG 6000 g mol⁻¹, com as condições do ponto central, os cromatogramas da Figura 4.35 (a) mostram um deslocamento em direção a maiores tempos de retenção, o que indica quebra de cadeias, porém também há formação de uma cauda em direção a menores tempos de retenção devido à formação de cadeias maiores. Os cromatogramas de GPC apresentados nesta figura mostram padrões em concordância com processos aleatórios, embora nenhum modelo matemático tenha sido testado para confirmar esta tendência. As distribuições de pesos moleculares,

Figura 4.36 (a) mostram um espalhamento em ambas as direções, principalmente aos 10, 30 e 60 minutos de reação, indicando que a quebra de cadeias e a recombinação de macro-radicaís provavelmente competem. A Tabela 4.11 mostra a diminuição de Mw para PEG 6000, no PC, de 5141 inicialmente para 639 g mol⁻¹ aos 120 minutos. Diferentemente dos resultados dos demais experimentos mostrados na Tabela 4.11, para PEG 6000 no PC a queda de MW foi mais gradual, devido à formação da cauda em direção a menores tempos de retenção o que pode ser observado nos cromatogramas da Figura 4.35 (a).

Tabela 4.11 – Valores de massa molar média numérica (Mn), massa molar média mássica (Mw) e polidispersidade (Mw/Mn), para alguns tempos de reação com as condições experimentais PC e P1, para o processo foto-Fenton, para PEG.

Tempo de Reação (min)	Mn	Mw	Mw/Mn
PEG 6000 – Ponto Central (PC)			
Inicial	3980	5141	1,292
10	3675	4826	1,313
30	1864	2894	1,552
60	1054	1695	1,607
90	620	810	1,437
120	581	639	1,100
PEG 20000 – Ponto Central (PC)			
Inicial	14571	20418	1,401
10	736	841	1,142
30	829	965	1,164
60	761	1114	1,463
90	921	1210	1,314
120	920	1290	1,402
PEG 6000 – Ponto P1			
Inicial	4647	5807	1,249
10	1222	1577	1,290
30	769	1005	1,361
60	797	1066	1,337
90	665	781	1,210
120	577	627	1,076
PEG 20000 – Ponto P1			
Inicial	12009	20296	1,690
10	528	577	1,093
30	501	577	1,152
60	523	585	1,119
90	544	608	1,117
120	544	604	1,109

Para o processo UV/H₂O₂, Figura 4.35(b), os padrões das curvas de GPC mostram um comportamento totalmente diferente do processo foto-Fenton. Aos 5 minutos de reação há formação de uma distribuição trimodal, com uma população com massas molares maiores e uma com massas molares menores que os da distribuição inicial. Aos 10 minutos há formação de quatro picos, e após 2 horas de reação as cadeias estão totalmente quebradas, com um único pico deslocado em direção às menores massas molares. As curvas de distribuição de pesos moleculares, Figura 4.36 (b), mostram as diferentes populações obtidas analisando-se apenas os picos dentro do limite do método. A forma das curvas de distribuição exclui um processo puramente estatístico, pois quebra e recombinações de macro-radicaís acontecem ao mesmo tempo, formando diferentes populações.

Figura 4.35 – Cromatogramas obtidos por GPC para PEG 6000 g mol⁻¹, com as condições experimentais do ponto central. Processos: (a) foto-Fenton, (b) UV/H₂O₂.

(a) Foto-Fenton

(b) UV/H₂O₂

Figura 4.36 – Distribuição de pesos moleculares para PEG 6000 g mol⁻¹, com as condições experimentais do ponto central. Processos (a) Foto-Fenton, (b) UV/H₂O₂.

Para PEG 20000, processo foto-Fenton, com as condições experimentais do PC, Figura 4.37 (a), os cromatogramas apresentam um comportamento semelhante aos de PEG 6000, com a diferença de manterem o tempo de retenção praticamente constante após 5 minutos e só apresentarem uma cauda em direção aos maiores tempos de retenção após 60 minutos. A Tabela 4.11 mostra que os valores de M_w e M_n são praticamente constantes, após 10 minutos de reação. As distribuições de pesos moleculares, mostradas na Figura 4.38 (a), confirmam que praticamente não houve mudanças nas distribuições, somente havendo um deslocamento para maiores M_w após 30 minutos. Os padrões das curvas caracterizam cisão aleatória de cadeias.

Para o processo UV/H₂O₂, a cisão ocorre não aleatoriamente, com os cromatogramas mostrando vários picos, Figura 4.37 (b), tanto na direção dos maiores tempos de retenção e menores pesos moleculares, quanto na direção de menores tempos de retenção e maiores pesos moleculares. A diferença com o caso anterior do UV/H₂O₂ para PEG 6000 é que em 120 minutos ainda há frações do polímero com pesos moleculares maiores, o que pode ser observado na Figura 4.37 (b), para este tempo de reação.

Tanto para o processo UV/H₂O₂ como para o foto-Fenton, a principal influência do aumento do tamanho do polímero inicial foi um 'atraso' nos processos que aconteceram para PEG 20000 quando comparado ao PEG 6000. A recombinação de macro-radicaís no processo foto-Fenton, que ocorreu desde o início para PEG 6000, aconteceu também para PEG 20000 após 60 minutos e a quebra total das cadeias poliméricas, que aconteceu no processo UV/H₂O₂ para PEG 6000 em 120 minutos, provavelmente seria o próximo resultado para PEG 20000, por exemplo, em 150 minutos.

Figura 4.37 – Cromatogramas obtidos por GPC para PEG 20000 g mol⁻¹, com as condições experimentais do ponto central. Processos: (a) foto-Fenton, (b) UV/H₂O₂.

(a) Foto-Fenton

(b) UV/H₂O₂

Figura 4.38 – Distribuição de pesos moleculares para PEG 20000 g mol⁻¹, com as condições experimentais do ponto central. Processos (a) Foto-Fenton, (b) UV/H₂O₂.

Os experimentos realizados com as condições P1 tiveram por objetivo uma oxidação mais lenta, possibilitando caracterizar melhor os intermediários formados e as mudanças que ocorrem nas distribuições de pesos moleculares do polímero durante o processo de degradação. Para o processo foto-Fenton, as Figuras 4.39 (a) e 4.41 (a) mostram os cromatogramas obtidos para PEG 6000 e 20000, respectivamente, com as condições experimentais P1. Para PEG 6000 o efeito da cauda nos cromatogramas, Figura 4.39 (a), reflete-se nas distribuições mostradas na Figura 4.40 (a) pelo deslocamento das curvas de distribuição em direção aos maiores pesos moleculares, até 90 minutos. Após este tempo estas frações maiores já somem completamente. Para PEG 20000 as curvas de Mw, Figura 4.42 (a), se sobrepõem, indicando que o processo de cisão foi muito rápido, acontecendo nos primeiros 10 minutos e depois praticamente cessando. A Tabela 4.11 mostra os valores de Mw quase constantes para PEG 20000 após 10 minutos de reação e com uma queda mais gradual para PEG 6000. Os padrões das curvas de Mw para PEG 6000 indicariam cisão aleatória de cadeias se não fosse a permanência das frações de maiores Mw até 90 minutos, o que pode indicar a recombinação de macro-radicais. Para o PEG 20000, não há aumento de Mw porque, provavelmente, os macro-radicais sofreram terminação por outra forma além da recombinação, ou porque foram formados em pequena quantidade.

Para o processo UV/H₂O₂ os cromatogramas das Figuras 4.39(b) e 4.41(b) mostram a fragmentação e a formação de um pico com tempo de retenção menor que 13 minutos, que caracteriza uma distribuição com Mw maior que 22400 g mol⁻¹, que permanece até o final do processo oxidativo, de 120 minutos. Como este pico na direção de maiores Mw está fora da abrangência da curva de calibração, ele não foi analisado e não aparece nas distribuições de Mw para o PEG 6000 nem para o PEG 20000, Figuras 4.40 (b) e 4.42 (b), respectivamente. As distribuições de peso molecular descartam um mecanismo de cisão puramente estatístico. Como no caso PC, fragmentação de cadeias e recombinação de radicais provavelmente competem.

Figura 4.39 – Cromatogramas obtidos por GPC para PEG 6000 g mol⁻¹, com as condições experimentais do ponto P1. Processos: (a) foto-Fenton, (b) UV/H₂O₂.

(a) Foto-Fenton

(b) UV/H₂O₂

Figura 4.40 – Distribuição de pesos moleculares para PEG 6000 g mol⁻¹, com as condições experimentais do ponto P1. Processos (a) Foto-Fenton, (b) UV/H₂O₂.

Figura 4.41 – Cromatogramas obtidos por GPC para PEG 20000 g mol⁻¹, com as condições experimentais do ponto P1. Processos: (a) foto-Fenton, (b) UV/H₂O₂.

(a) Foto-Fenton

(b) UV/H₂O₂

Figura 4.42 – Distribuição de pesos moleculares para PEG 20000 g mol⁻¹, com as condições experimentais do ponto P1. Processos (a) Foto-Fenton, (b) UV/H₂O₂.

4.4.3 Análises de GPC para PAM

A curva de calibração foi calculada utilizando-se padrões de PEG, portanto para a análise da poliacrilamida foi necessário fazer a correção do método através dos parâmetros de Mark-Houwink (α e K) de acordo com a equação E16.

$$\text{Log}M_B = \frac{1}{1+\alpha_B} \text{Log} \frac{K_A}{K_B} + \frac{1+\alpha_A}{1+\alpha_B} \text{Log}M_A \quad \text{E16}$$

Em que A é o polímero utilizado como padrão para levantamento da curva de calibração (PEG) e B é o polímero que esta sendo analisado (PAM). Deve-se notar que o método dever ser o mesmo para os polímeros A e B. Para PEG os valores de K e α são $12,5 \times 10^{-3} \text{ mL g}^{-1}$ e 0,78 e para PAM $6,31 \times 10^{-3} \text{ mL g}^{-1}$ e 0,8, respectivamente (Brandrup e Immergut, 1989).

Como pode ser visto nos cromatogramas da Figura 4.43, tanto para foto-Fenton (a) como para UV/H₂O₂ (b), a amostra inicial apresenta uma distribuição bimodal com dois picos fora do intervalo abrangido pelo método. Neste caso foi aberta uma exceção e as amostras iniciais foram integradas fora do tempo mínimo de retenção da curva, 13,07 minutos. Porém os picos com tempo de retenção acima de 21,3 minutos não foram integrados. Os valores da massa molar média numérica (M_n), massa molar média mássica (M_w) e polidispersidade (M_w/M_n) para PAM no processo foto-Fenton e UV/H₂O₂ são mostrados na Tabela 4.12. Os valores de M_w das amostras iniciais estão totalmente fora do esperado já que a especificação do produto era de 20000 g mol^{-1} e os valores calculados estão na faixa de $255000 \text{ g mol}^{-1}$. Esta diferença é devida à extrapolação da curva de calibração.

Infelizmente todos os cromatogramas, mostrados nas Figuras 4.43 (a) e (b), apresentaram uma parte com tempo de retenção abaixo de 10 minutos e foram integrados com uma extrapolação a partir de 10,8 minutos para o processo foto-Fenton e 10 minutos para UV/H₂O₂. Para o processo foto-Fenton as distribuições obtidas para PAM são semelhantes às do PEG 20000 com uma quebra rápida inicialmente, até 15 minutos, permanecendo constante até o final.

Tabela 4.12 – Valores de massa molar média numérica (Mn), massa molar média mássica (Mw) e polidispersidade (Mw/Mn), para alguns tempos de reação para os processos foto-Fenton e UV/H₂O₂, para PAM.

Tempo de Reação (min)	Mn	Mw	Mw/Mn
Foto-Fenton			
Inicial	117187	255661	2,182
15	888	3111	3,502
30	925	2495	2,696
60	815	2053	2,520
90	801	2595	3,238
120	786	2720	3,462
180	965	4037	4,182
UV/H₂O₂			
Inicial	111798	260571	2,331
15	45764	124336	2,717
30	16289	57726	3,544
60	4217	24552	5,822
90	3836	17056	4,446
120	2804	18392	6,560
180	2824	13713	4,855

Para o processo UV/H₂O₂ os cromatogramas têm um comportamento semelhante ao PEG, apresentando picos partidos característicos da formação de populações com diferentes Mw, porém isto acontece menos intensamente para a poliacrilamida. A diferença é que os dois picos iniciais continuam separados até o final das três horas de experimento, e o pico de maior tempo de retenção praticamente não sofre deslocamento ou desaparece, diminuindo de intensidade somente na última hora de reação.

Figura 4.43 – Cromatogramas obtidos por GPC para PAM 10000 g mol⁻¹, com as condições experimentais do ponto central. Processos: (a) foto-Fenton, (b) UV/H₂O₂.

(a) Foto-Fenton

(b) UV/H₂O₂

Figura 4.44 – Distribuição de pesos moleculares para PAM 10000 g mol⁻¹, com as condições experimentais do ponto central. Processos (a) Foto-Fenton, (b) UV/H₂O₂.

Em todos os cromatogramas, tanto para PAM como para PEG, nota-se que o índice de refração, que é proporcional ao sinal do detector, muda à medida que o polímero é oxidado. Para o processo foto-Fenton, ele tende a aumentar e para o UV/H₂O₂ a diminuir, isso provavelmente devido à introdução de diversos grupos funcionais na cadeia polimérica e em suas extremidades. Desta forma, segundo Jellinek (1978), a mudança na distribuição de pesos moleculares, causada pelo processo oxidativo, não pode ser determinada diretamente por cromatografia de permeação em gel obtida por índice de refração. Em tais casos é recomendado o fracionamento por GPC e a subsequente análise dos pesos de cada fração para se ter uma medida direta das mudanças de pesos moleculares. Mesmo assim, os resultados têm importância qualitativa e permitem uma comparação entre os experimentos feitos com os processos foto-Fenton e UV/H₂O₂.

4.5 Conclusões da Parte Experimental

Os resultados experimentais mostraram que é tecnicamente viável empregar o processo foto-Fenton para degradação de soluções aquosas contendo polietilenoglicol (PEG), poliacrilamida (PAM) e polivinilpirrolidona (PVP). Dependendo das concentrações de Fe(II) e H₂O₂, a mineralização total dos compostos orgânicos foi alcançada, em duas ou três horas de reação. Para PEG o processo UV/H₂O₂ também se mostrou viável, pois leva a remoções de COD quase tão altas quanto às do processo foto-Fenton.

A análise das curvas de COD em função do tempo permitiu concluir que o H₂O₂ é o reagente que mais favorece a degradação no processo foto-Fenton, nas faixas de concentração estudadas, e que a concentração de Fe(II), principalmente em seu nível correspondente a +1 no plano experimental poderia ser diminuída. Para todos os experimentos realizados com PAM e PVP houve separação de fases, o que levou a uma queda brusca de COD em alguns casos. A formação de fase sólida é devida possivelmente a complexação entre o polímero e o ferro, ou entre radicais poliméricos formados durante a oxidação e o ferro, formando partículas que coalescem e precipitam como observado por Bossmann et al. (2001a e 2001b), na degradação de soluções aquosas de álcool polivinílico pelo processo foto-Fenton. Os autores sugerem que a formação de complexos entre o PVA e o ferro impede a aproximação do H₂O₂ dos centros metálicos. Além disso, a foto-redução do Fe(III) que está ligado nestas grandes moléculas é menos eficiente.

A separação de fases só foi observada para PEG, no processo foto-Fenton quando a concentração das três variáveis: [PEG], [Fe(II)] e [H₂O₂], estavam em seus níveis máximos, indicando que a natureza do polímero, o processo de oxidação e a concentração dos reagentes influenciam neste fenômeno. Para o tratamento de efluentes contendo estes polímeros, a separação de fases pode ser uma vantagem se for considerada sua integração com um processo de separação mecânica como, por exemplo, filtração. Porém a disposição e tratamento da fase sólida e a presença de contaminantes ou algum produto da oxidação mais tóxico nesta fase também deve ser analisada.

O emprego do processo UV/H₂O₂ para a degradação de PEG também se mostrou promissor, com a vantagem de que a ausência de ferro elimina uma possível etapa de retirada deste reagente do efluente já tratado para atingir limites de descarte previstos na legislação. Entretanto, os melhores resultados para o processo UV/H₂O₂ foram obtidos à maior temperatura do plano experimental (50 °C) e o processo foto-Fenton foi conduzido a 30 °C. Para PAM, os experimentos realizados para a análise de GPC e HPLC com os processos UV/H₂O₂ e foto-Fenton também mostraram resultados semelhantes em termos de remoção de COD e indicam que o processo UV/H₂O₂ também pode ser aplicado para a poliacrilamida.

As análises de GPC mostraram que houve quebra de cadeias e o peso molecular (Mw) dos polímeros foi bastante reduzido por ambos os processos. Isto também torna viável a integração destes processos oxidativos a um processo biológico, cuja principal limitação para o tratamento de efluentes contendo polímeros solúveis é seu alto peso molecular, o que impede que passem pela membrana celular. Assim, após uma etapa inicial de oxidação suficiente para diminuir o peso molecular do polímero, mas sem levar à mineralização completa, o efluente pode ser enviado para uma etapa posterior de tratamento biológico convencional. Neste caso provavelmente seja possível operar com menores concentrações de reagentes, temperaturas e tempo de reação no processo oxidativo, já que o objetivo é a redução do peso molecular. Mesmo assim, o efeito do ferro, do pH e de altas temperaturas deve ser considerado na integração com o processo biológico.

A análise de intermediários para a degradação de PEG detectou ácidos fórmico e acético em ambos os processos sendo que este último mostrou-se mais recalcitrante à oxidação, acumulando-se no meio reacional nas condições empregadas. A presença de ácido glicólico apenas no processo foto-Fenton e de ácido malônico no UV/H₂O₂, além das diferentes distribuições de pesos moleculares obtidas durante a oxidação, indicam a possibilidade de mecanismos diferentes para estes processos. Dependendo da extensão da oxidação e das concentrações de reagentes, deve-se considerar o impacto dos ácidos formados durante a degradação no processo biológico, no caso de integração com o processo oxidativo.

Os resultados das análises de intermediários para poliacrilamida mostraram que a acrilamida não é produzida em concentrações acima de 50 ppb. Porém há outros intermediários não detectados.

5. MODELAGEM MOLECULAR

5.1 Procedimentos Computacionais

Para cálculos de mecânica molecular utilizou-se o *software* Cerius² v.4.2 (Molecular Simulations Inc., Cerius 2, 2001) instalado numa estação de trabalho SGI O2 IRIX 6.5 (Silicon Graphics) com processador de 300 MHz R12000; 1MB cache, 256 MB de memória; disco rígido 9 GB com expansão de memória 256 MB e 128 MB; disco rígido 18GB 10000 RPM UFW Scsi; monitor colorido 21". Este recurso está disponível no CESQ-LSCP (Centro de Engenharia de Sistemas Químicos-Laboratório de Simulação e Controle de Processos, DEQ/EPUSP).

Para cálculos quânticos *ab initio* utilizaram-se os *softwares* Gaussian 98 (Frisch et al., 1998) revisão A.7, disponível no CESQ-LSCP, instalado em uma estação de trabalho Compaq XP1000 e também disponível no Laboratório de Computação Científica Avançada do Centro de Computação Eletrônica da Universidade de São Paulo (LCCA–CCE/USP) e o Gaussian 03, somente disponível no LCCA. As características dos recursos computacionais do LCCA são resumidas da Tabela 5.1. Foram utilizados os *softwares* de visualização GaussView (Gaussian Inc.) e ChemCraft (G. A. Zhurko).

Tabela 5.1 – Características dos recursos computacionais do LCCA-CCE/USP, utilizados neste trabalho.

Gaussian 98		Gaussian 03	
Cluster HP-Compaq		Cluster Beowulf	
Número de máquinas	1 ES45 , 3 ES40	Número de nós	32
Número de processadores por máquina	4 (ES45:1GHz, ES40:667MHz)	Número de processadores por nó	2
Tecnologia	EV6.8 , EV6	Tecnologia	Intel Xeon 2.4 GHz
Memória	6 GB	Memória	2,5 GB/nó
Sistema operacional	Tru64 Unix 5.1b		

Primeiramente construiu-se, para reagentes e produtos das reações estudadas, um modelo simplificado no Cerius²; com posterior minimização de energia, utilizando o campo de força *Dreiding 2.2.1* (Mayo et al. 1990). A estrutura assim obtida foi submetida a cálculos *ab initio* no Gaussian. O primeiro foi a otimização com o modelo químico⁶ HF/6-31G(d), seguido do cálculo de frequência. Em seguida procedeu-se à busca das estruturas de transição, da seguinte forma: todas as coordenadas, menos a coordenada de reação, foram otimizadas e esta foi variada gradativamente. As estruturas otimizadas que apresentaram neste caminho de reação a mudança esperada que levaria os reagentes em direção aos produtos foram as candidatas à estrutura de transição (TS). Seguiu-se a otimização com a opção QST3 do Gaussian, a qual usa as estruturas dos reagentes, dos produtos e da TS candidata para o cálculo da estrutura de transição. A estrutura resultante do cálculo QST3 foi então submetida a uma nova otimização com a opção *opt=TS* para refinar o cálculo da estrutura de transição. A estrutura obtida foi, então, submetida ao cálculo de frequência, e, se houvesse somente uma frequência imaginária com deslocamento na direção do caminho de reação estudado, realizava-se o cálculo IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*) para averiguar se de fato a estrutura de transição unia reagentes a produtos.

Todos os cálculos descritos foram feitos com o modelo químico inicial, HF/6-31G(d), portanto calculou-se a frequência utilizando o fator de escala para energia deste modelo: 0,9135, para obtenção dos dados termoquímicos para todas as espécies envolvidas, inclusive a TS. O último passo foi o cálculo de energia com modelos químicos mais complexos. Para os níveis de teoria HF e B3LYP foram utilizados os *basis sets*: 6-31G(d); 6-31G(d,p); 6-31+G(d,p) e 6-311+G(d,p). Para o MP2 utilizaram-se os *basis sets*, 6-31G(d), 6-31G(d,p) e 6-31+G(d,p), quando possível, por limitações de memória e espaço em disco. A Figura 5.1 apresenta um esquema dos procedimentos de cálculo realizados na modelagem molecular das reações, na forma de um diagrama de blocos.

⁶ A combinação do método teórico e do *basis set* utilizados nos cálculos é denominada modelo químico.

Figura 5.1 – Esquema da seqüência de cálculos realizados na modelagem molecular das reações.

5.2 Reações para Polietilenoglicol

Inicialmente estudou-se a melhor forma de representar a cadeia polimérica utilizando-se como base a unidade monomérica ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$). Fizeram-se estudos de otimização de estruturas com 2, 4 e 8 unidades de repetição. Para economizar tempo computacional optou-se por representar a cadeia polimérica com 2 unidades de repetição, assim as reações oxidativas apresentadas na seção 2.2 foram escritas para o dietilenoglicol. A Tabela 5.2 apresenta as espécies envolvidas nas reações de oxidação do dietilenoglicol, que foram submetidas aos cálculos quânticos. São apresentadas informações simples, como fórmula química, nome e número de registro no *Chemical Abstracts* (CAS) e também o nome pelo qual a espécie será tratada no trabalho, por motivo de simplificação. Convém ressaltar que algumas espécies propostas neste estudo não apresentam registro no *Chemical Abstracts*. A seqüência das reações é assim apresentada:

- Abstração de hidrogênio do dietilenoglicol pelo radical hidroxila e formação do radical alquila.

- Reação do radical alquila com o oxigênio formando o radical alquilperoxila.

- Reação dos radicais alquilperoxila com o dietilenoglicol formando um hidroperóxido secundário.

- Degradação térmica do hidroperóxido formando o radical alcóxila.

- Cisão β do radical alcóxila formando o etilenoglicol monoformato e o radical alquila primário.

- Repete-se a sequência de reações para o radical formado na etapa anterior: reação com oxigênio formando o radical alquilperóxila primário (reação 5.6); abstração de um hidrogênio do dietilenoglicol formando um hidroperóxido primário (reação 5.7) que se decompõe formando o radical alcóxila primário (reação 5.8). Finalmente o radical alcóxila primário formaria aldeídos ou ácidos que são considerados produtos finais da sequência oxidativa.

(5.8)

Tabela 5.2 – Espécies participantes das reações de oxidação do PEG.

Nome (Cas)	Estrutura Cas Reg Number	Identificação no trabalho
	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	
Ethanol, 2, 2' oxybis	111-46-6	Dietilenoglicol
	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{OH}$	
Etanol, 2-hydroxy-1-(2-hydroxyethoxy)	17031-90-2	Radical Alquila
	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{OO}\cdot}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$	
-----	-----	Radical alquilperoxila
	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{OOH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$	
Hydroperoxyde, 2-hydroxy-1-(2-hydroxyethoxy) ethyl	1857772-077	Hidroperóxido secundário
	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{O}\cdot}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$	
-----	-----	Radical alcoxila
	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}$	
1,2-Ethanodiol, monoformate	628-35-3	Etilenoglicol monoformato
	$\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{OH}$	
Methyl, hydroxy	2597-43-5	Radical alquila primário
	$\underset{\text{OO}\cdot}{\text{CH}_2}-\text{OH}$	
Methyldioxy, hydroxy	27828-51-9	Radical alquilperoxila primário
	$\underset{\text{OOH}}{\text{CH}_2}-\text{OH}$	
Methanol, hydroperoxy	15935-89-5	Hidroperóxido primário
	$\underset{\text{O}\cdot}{\text{CH}_2}-\text{OH}$	
Methoxy, hydroxy	72144-78-6	Radical alcoxila primário

5.3 Resultados para Polietilenoglicol

Os cálculos para todas as espécies radicalares e para o oxigênio foram realizados com a opção *unrestricted* (U), pois são sistemas de camada aberta. Para as demais espécies, dietilenoglicol, água, hidroperóxidos primário e secundário e etilenoglicol monoformato, utilizou-se a opção *restricted* (R). Os símbolos R e U são omitidos para simplificação no restante deste trabalho. Os cálculos consideram as moléculas isoladas, em fase gasosa e não consideram o efeito do solvente.

Os resultados obtidos para as reações 5.1 a 5.8 são apresentados da seguinte forma:

- Estruturas otimizadas com o modelo químico HF/6-31G(d) são apresentadas nas Figuras 5.2 a 5.12 e dados geométricos como ângulos, diedros e comprimento de ligação são apresentados na forma da matriz **Z** no **Apêndice B** nas Tabelas B.1 a B.11. A matriz **Z** especifica o comprimento e a localização de ligações entre os átomos, ângulos entre as ligações e ângulos de diedros, representando a estrutura da molécula (Foresman e Frisch, 1996).
- Freqüências vibracionais corrigidas com o fator de escala 0,8929, obtidas com o modelo HF/6-31G(d), para os reagentes e produtos das reações de 5.1 a 5.8 e para as estruturas de transição encontradas são mostradas na Tabela 5.3. O fator de escala é aplicado para corrigir erros sistemáticos do cálculo de freqüência (Foresman e Frisch, 1996).
- Os parâmetros termoquímicos: energia no ponto zero (ZPE), correção térmica da entalpia (H_{corr}) e correção térmica da energia livre de Gibbs (G_{corr}), obtidos com o modelo HF/6-31G(d), corrigidos com o fator de escala 0,9135, para reagentes e produtos das reações de 5.1 a 5.8 e para as estruturas de transição encontradas são apresentados na Tabela 5.4. A energia no ponto zero é a correção da energia eletrônica da molécula para considerar os efeitos das vibrações moleculares que persistem mesmo a 0 K. Segundo Foresman e Frisch (1996), o fator de escala para a correção de erros sistemáticos em ZPE

para o modelo HF/6-31G(d) é 0,9135, embora seja uma prática comum empregar o mesmo fator utilizado para corrigir frequência, com este modelo.

- Energias eletrônicas calculadas somando-se a energia *single point* obtida com os níveis de teoria HF, B3LYP, MP2, MP3 e MP4 para diferentes *basis-sets*, 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-311+G(d,p), à energia do ponto zero corrigida com o fator 0,9135, obtida com o modelo HF/6-31G(d), para reagentes e produtos das reações de 5.1 a 5.8 e para as estruturas de transição encontradas, são mostradas nas Tabelas 5.5 e 5.6.
- Entalpia, energia livre de reação e entropia de reação, ΔH_r^0 , ΔG_r^0 , ΔS_r^0 , são apresentadas nas Tabelas 5.7, 5.8 e 5.9, respectivamente. Foram calculadas somando-se as energias eletrônicas corrigidas com ZPE à correção térmica da entalpia (Hcorr) para ΔH_r^0 e à correção térmica da energia livre de Gibbs (Gcorr) para ΔG_r^0 , ambas corrigidas com o fator 0,9135.
- Barreiras de ativação para as reações 1, 3 e 7, obtidas subtraindo-se a energia eletrônica da estrutura de transição da energia eletrônica dos reagentes para diferentes modelos químicos, são apresentadas na Tabela 5.10. Todos os valores somados com as respectivas energias do ponto zero corrigidas com o fator 0,9135, obtidas com o modelo HF/6-31G(d).
- Energia de ativação (E_a) calculada segundo a equação E8; entalpia de ativação ($\Delta^\ddagger H^0$); entropia de ativação ($\Delta^\ddagger S^0$) calculada segundo a equação E11; energia livre de Gibbs ($\Delta^\ddagger G^0$) de ativação, fator pré-exponencial (A) equação E9 e constante de velocidade de reação (k) equação E10, são apresentadas nas Tabelas 5.11, 5.12 e 5.13 para as reações 5.1, 5.3 e 5.7, respectivamente.

Figura 5.2 – Geometria do Dietilenoglicol otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.3 – Geometria do radical alquila otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.4 – Geometria do radical alquilperoxila otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.5 – Geometria do hidroperóxido secundário otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.6 – Geometria do radical alcoxila otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.7 – Geometria do etilenoglicol monoformato otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.8 – Geometria dos radicais: (a) alquila primário e (b) alquilperoxila primário, otimizadas com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.9 – Geometria dos radicais: (a) hidroperóxido primário e (b) alcoxila primário, otimizadas com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.10 – Geometria da estrutura de transição da Reação 5.1, otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.11– Geometria da estrutura de transição da Reação 5.3 otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.12– Geometria da estrutura de transição da Reação 5.7 otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Tabela 5.3 – Resultados para PEG: frequências vibracionais corrigidas com o fator 0,8929, obtidas com o modelo HF/6-31G(d), para os reagentes e produtos das reações de 5.1 a 5.8 e para as estruturas de transição encontradas.

Espécies	Frequências (cm ⁻¹)
Dietilenoglicol	57, 65, 115, 151, 183, 276, 286, 368, 389, 424, 547, 785, 850, 883, 1015, 1049, 1063, 1076, 1081, 1113, 1160, 1191, 1203, 1247, 1278, 1325, 1352, 1356, 1386, 1417, 1445, 1480, 1483, 1490, 1504, 2823, 2841, 2856, 2867, 2878, 2882, 2929, 2944, 3660, 3669
Radical alquila	46, 65, 103, 118, 159, 261, 282, 310, 335, 451, 520, 666, 783, 950, 1020, 1032, 1053, 1073, 1079, 1100, 1152, 1188, 1205, 1278, 1296, 1330, 1347, 1360, 1417, 1441, 1483, 1487, 1498, 2850, 2856, 2872, 2890, 2894, 2946, 2948, 3664, 3671
Radical alquilperoxila	11, 72, 76, 95, 143, 187, 200, 241, 275, 296, 337, 362, 450, 593, 750, 771, 840, 938, 993, 1020, 1053, 1066, 1073, 1110, 1128, 1177, 1208, 1239, 1268, 1305, 1322, 1359, 1383, 1392, 1430, 1462, 1480, 1487, 1491, 2851, 2876, 2881, 2885, 2890, 2917, 2966, 3671, 3677
Hidroperóxido secundário	50, 70, 118, 127, 150, 181, 216, 249, 257, 296, 318, 452, 508, 516, 550, 583, 833, 870, 900, 1000, 1037, 1059, 1072, 1092, 1104, 1128, 1175, 1206, 1213, 1235, 1289, 1350, 1368, 1375, 1397, 1404, 1410, 1459, 1475, 1482, 1489, 2859, 2883, 2887, 2917, 2923, 2932, 2939, 3618, 3650, 3684
Radical alcoxila	47, 57, 107, 182, 201, 222, 268, 274, 340, 401, 451, 564, 665, 804, 852, 876, 932, 1022, 1062, 1092, 1100, 1118, 1176, 1198, 1210, 1232, 1259, 1302, 1316, 1354, 1401, 1437, 1446, 1479, 1497, 1501, 2825, 2834, 2852, 2860, 2875, 2895, 2950, 3674, 3677
Etilenoglicol monoformato	63, 120, 153, 284, 307, 317, 423, 771, 777, 964, 1035, 1058, 1064, 1079, 1193, 1231, 1277, 1326, 1359, 1384, 1426, 1485, 1494, 1796, 2872, 2906, 2942, 2950, 2966, 3670
Radical alquila primário	365, 760, 1031, 1149, 1324, 1452, 2937, 3060, 3683
Radical alquilperoxila primário	74, 327, 402, 518, 984, 1051, 1142, 1155, 1222, 1358, 1425, 1513, 2908, 2989, 3656
Hidroperoxido primário	120, 192, 309, 382, 505, 997, 1053, 1096, 1139, 1222, 1357, 1397, 1431, 1523, 2874, 2970, 3654, 3660
Alcoxila primário	301, 531, 877, 1007, 1109, 1131, 1329, 1410, 1443, 2832, 2929, 3658
Estrutura de transição para a Reação 5.1	^a 2722i, 43, 62, 79, 85, 123, 141, 148, 202, 272, 288, 352, 366, 410, 480, 579, 762, 787, 858, 960, 1021, 1052, 1057, 1076, 1080, 1105, 1140, 1177, 1194, 1207, 1280, 1320, 1336, 1355, 1371, 1412, 1439, 1469, 1476, 1488, 1500, 2863, 2864, 2869, 2901, 2903, 2946, 2950, 3602, 3661, 3669.
Estrutura de transição para a Reação 5.3	2943i, 10, 22, 36, 44, 59, 67, 74, 86, 104, 110, 126, 135, 148, 175, 183, 204, 229, 237, 273, 286, 290, 324, 362, 366, 384, 421, 454, 456, 486, 575, 582, 766, 786, 824, 837, 853, 883, 941, 982, 1021, 1026, 1046, 1058, 1066, 1070, 1073, 1079, 1100, 1102, 1107, 1137, 1153, 1176, 1185, 1201, 1203, 1218, 1232, 1249, 1270, 1281, 1310, 1324, 1351, 1355, 1361, 1376, 1387, 1391, 1414, 1431, 1435, 1438, 1465, 1475, 1482, 1486, 1487, 1490, 1501, 2834, 2844, 2867, 2868, 2876, 2880, 2882, 2911, 2923, 2924, 2939, 2941, 2960, 3645, 3664, 3671, 3675
Estrutura de transição para a Reação 5.7	2891i, 24, 38, 54, 81, 89, 124, 131, 148, 179, 190, 275, 338, 363, 383, 403, 411, 424, 462, 544, 553, 604, 849, 852, 882, 930, 1023, 1038, 1068, 1070, 1078, 1080, 1094, 1106, 1111, 1130, 1181, 1203, 1229, 1249, 1272, 1309, 1354, 1364, 1378, 1392, 1412, 1415, 1434, 1437, 1479, 1480, 1482, 1486, 2863, 2865, 2871, 2895, 2911, 2918, 2921, 2933, 3000, 3622, 3657, 3663

^a i indica frequência imaginária.

Tabela 5.4 – Resultados para PEG: parâmetros termoquímicos obtidos com o modelo HF/6-31G(d), corrigidos com o fator 0,9135, para reagentes e produtos das reações de 5.1 a 5.8 e para as estruturas de transição encontradas.

Espécies	ZPE (^a Hartrees)	Hcorr (Hartrees)	Gcorr (Hartrees)
Dietilenoglicol	0,1455	0,1553	0,1114
Radical alquila	0,1316	0,1417	0,0963
Radical alquilperoxila	0,1415	0,1533	0,1023
Hidroperóxido secundário	0,1546	0,1664	0,1179
Radical alcoxila	0,1372	0,1476	0,1014
Radical alquila primário	0,0367	0,0410	0,0138
Radical alquilperoxila primário	0,04830	0,05387	0,0205
Hidroperóxido primário	0,0603	0,0664	0,0329
Alcoxila primário	0,0433	0,0478	0,0179
Estrutura de transição para a Reação 5.1	0,1510	0,1633	0,1122
Estrutura de transição para a Reação 5.3	0,2830	0,3045	0,2290
Estrutura de transição para a Reação 5.7	0,1906	0,2054	0,1475
Radical Hidroxila	0,0083	0,0116	-0,0086
Água	0,0210	0,0248	0,0027
Oxigênio	0,0042	0,0064	-0,0074

^a 1 Hartree é definido como a repulsão Coulômbica entre dois elétrons separados pela distância de 1 bohr. 1 Hartree=627,51 kcal mol⁻¹.

Tabela 5.5 – Resultados para PEG: energias eletrônicas, calculadas somando-se a energia *single point*, obtida com diferentes modelos químicos à energia do ponto zero corrigida com o fator 0,9135, obtidas com o modelo HF/6-31G(d), para reagentes e produtos das reações de 5.1 a 5.8.

Nível de Teoria	Basis set	Energia (Hartrees)							
		Dietilenoglicol	Radical alquila	Radical alquilperoxila	Hidroperóxido secundário	Radical alcóxila	Radical alquila primário	Radical alquilperoxila primário	Hidroperóxido primário
HF	6-31G(d)	-381,6946	-381,0797	-530,7100	-531,3049	-455,9297	-114,3720	-264,0587	-264,5928
	6-31G(d,p)	-381,7201	-381,1040	-530,7339	-531,3350	-455,9533	-114,3823	-264,0684	-264,6085
	6-31+G(d,p)	-381,7339	-381,1190	-530,7504	-531,3524	-455,9689	-114,3886	-264,0677	-264,6188
	6-311+G(d,p)	-381,8213	-381,2061	-530,8777	-531,4792	-456,0764	-114,4166	-264,1351	-264,6868
B3LYP	6-31G(d)	-383,9228	-383,2732	-533,6266	-534,2599	-458,4675	-115,0144	-265,3775	-265,9950
	6-31G(d,p)	-383,9449	-383,2942	-533,6475	-534,2858	-458,4884	-115,0233	-265,4341	-266,0084
	6-31+G(d,p)	-383,9697	-383,3207	-533,6677	-534,3180	-458,5172	-115,0344	-265,4434	-266,0288
	6-311+G(d,p)	-384,0643	-383,4152	-533,8125	-534,4543	-458,6326	-115,0649	-265,5133	-266,1009
MP2	6-31G(d,p)	-382,8308	-382,1822	-532,1592	-532,8035	-457,1905	-114,6869	-264,6678	-265,2953
	6-31+G(d,p)	-382,8613	-382,2141	-532,1982	-532,8458	-457,2265	-114,6987	-264,6857	-265,3187
MP3	6-31+G(d,p)	-382,9049	-382,2566	-532,2402	-532,8853	-457,2735	-114,7131	-264,6972	-265,3322
MP4	6-31+G(d,p)	-382,9556	-382,3070	-532,3134	-532,9667	-457,3319	-114,7267	-264,7326	-265,3649

Tabela 5.6 – Resultados para PEG: energias eletrônicas, calculadas somando-se a energia *single point*, obtida com diferentes modelos químicos à energia do ponto zero corrigida com o fator 0,9135, obtida com o modelo HF/6-31G(d), para reagentes e produtos das reações de 5.1 a 5.8 e para as estruturas de transição encontradas.

Nível de Teoria	Basis set	Energia (Hartrees)							
		Radical alcóxila primário	Etilenoglicol monoformato	Estrutura de transição Reação 5.1	Estrutura de transição Reação 5.3	Estrutura de transição Reação 5.7	Radical Hidroxila	Água	Oxigênio
HF	6-31G(d)	-189,2393	-341,5993	-457,0294	-912,3457	-645,6553	-75,3739	-75,9897	-149,5287
	6-31G(d,p)	-189,2489	-341,5937	-457,0641	-912,3983	-645,6934	-75,3800	-76,0026	-149,5287
	6-31+G(d,p)	-189,2565	-341,6051	-457,0835	-912,4274	-645,7149	-75,3849	-76,0101	-149,5327
	6-311+G(d,p)	-189,3044	-341,6858	-457,1922	-912,6415	-645,8686	-75,4063	-76,0322	-149,5747
B3LYP	6-31G(d)	-190,2259	-343,4847	-459,6503	-917,5311	-649,2903	-75,7146	-76,3871	-150,2490
	6-31G(d,p)	-190,2342	-343,4971	-459,6808	-917,5769	-649,3234	-75,7197	-76,3981	-150,2490
	6-31+G(d,p)	-190,2500	-343,5174	-459,7166	-917,6289	-649,3618	-75,7303	-76,4115	-150,2578
	6-311+G(d,p)	-190,3011	-343,6055	-459,8342	-917,8583	-649,5267	-75,7537	-76,4370	-150,3022
MP2	6-31G(d,p)	-189,7091	-342,5388	-458,3544	-914,9721	-647,4874	-75,5236	-76,1984	149,8865
	6-31+G(d,p)	-189,7189	-342,5636	-458,3974	-915,0443	-647,5387	-75,5325	-76,2116	-149,8915
MP3	6-31+G(d,p)	-189,7390	-342,5837	^b -----	-----	-----	-75,5440	-76,2157	-149,8855
MP4	6-31+G(d,p)	-189,7596	-342,6349	-----	-----	-----	-75,5483	-76,2231	-149,9094

^b Não foi possível realizar estes cálculos devido à insuficiência de espaço em disco e memória.

Tabela 5.7 – Entalpias de reação para as reações 5.1 a 5.8.

Modelo Químico		ΔH_r^0 (kcal mol ⁻¹)							
Nível de Teoria	Basis set	Reação 5.1	Reação 5.2	Reação 5.3	Reação 5.4	Reação 5.5	Reação 5.6	Reação 5.7	Reação 5.8
HF	6-31G(d)	-0,85	-60,47	12,23	-3, 70	-16,08	-95,04	19,74	-17,25
	6-31G(d,p)	-4,39	-60,26	9,13	-3,42	-16,85	-94,63	16,62	-17,18
	6-31+G(d,p)	-6,74	-58,67	7,79	-5,40	-18,10	-85,13	15,18	-18,62
	6-311+G(d,p)	-7,00	-57,57	8,30	-6,78	-18,80	-83,54	15,28	-19,41
B3LYP	6-31G(d)	-14,58	-62,32	10,00	44,37	-22,38	-67,57	19,57	29,78
	6-31G(d,p)	-17,66	-62,20	7,48	44,25	-22,60	-97,49	16,93	29,76
	6-31+G(d,p)	-20,48	-58,89	5,02	39,76	-24,21	-90,85	8,99	26,06
	6-311+G(d,p)	-21,70	-56,48	4,38	38,12	-26,21	-87,69	7,71	24,50
MP2	6-31G(d,p)	-16,71	-53,51	2,40	51,58	-24,63	-55,13	12,56	34,93
	6-31+G(d,p)	-20,23	-54,86	-0,50	49,96	-24,96	-53,91	9,85	37,81
MP3	6-31+G(d,p)	-14,98	-58,27	1,73	38,07	-17,17	-57,76	11,22	26,48
MP4	6-31+G(d,p)	-16,69	-57,64	3,04	43,50	-21,22	-56,44	13,08	31,33

Tabela 5.8 – Energia livre de Gibbs de reação para as reações 5.1 a 5.8.

Modelo Químico		ΔG_r^0 (kcal mol ⁻¹)							
Nível de Teoria	Basis set	Reação 5.1	Reação 5.2	Reação 5.3	Reação 5.4	Reação 5.5	Reação 5.6	Reação 5.7	Reação 5.8
HF	6-31G(d)	-2,92	-55,30	12,88	-14,95	-28,62	-90,21	18,73	-27,62
	6-31G(d,p)	-6,46	-55,09	9,78	-14,67	-29,39	-89,80	15,61	-27,55
	6-31+G(d,p)	-8,81	-53,50	8,44	-16,64	-30,64	-80,30	14,16	-28,99
	6-311+G(d,p)	-9,07	-52,40	8,95	-18,03	-31,35	-78,71	14,26	-29,78
B3LYP	6-31G(d)	-16,65	-57,15	10,65	33,13	-34,92	-62,74	18,55	19,40
	6-31G(d,p)	-19,73	-57,03	8,13	33,00	-35,15	-92,66	15,92	19,39
	6-31+G(d,p)	-22,55	-53,72	5,67	28,51	-36,75	-86,02	7,98	15,68
	6-311+G(d,p)	-23,77	-51,31	5,03	26,87	-38,75	-82,86	6,69	14,13
MP2	6-31G(d,p)	-18,78	-48,34	3,05	40,33	-37,17	-50,30	11,55	24,56
	6-31+G(d,p)	-22,30	-49,69	0,15	38,71	-37,50	-49,08	8,84	27,44
MP3	6-31+G(d,p)	-17,05	-53,10	2,38	26,82	-29,71	-52,93	10,21	16,11
MP4	6-31+G(d,p)	-18,76	-52,47	3,69	32,25	-33,76	-51,61	12,07	20,96

Tabela 5.9 – Entropias de reação para as reações 5.1 a 5.8, calculadas com HF/6-31Gd(p).

Reação	ΔS_r^0 (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)
5.1	6,95
5.2	-17,34
5.3	-2,18
5.4	37,73
5.5	42,07
5.6	-16,20
5.7	3,39
5.8	34,79

Tabela 5.10 – Barreiras de ativação para as Reações 5.1, 5.3 e 5.7.

Modelo Químico		Barreira de Ativação (kcal mol ⁻¹)		
Nível de Teoria	Basis set	Reação 5.1	Reação 5.3	Reação 5.7
HF	6-31G(d)	24,54	36,98	31,14
	6-31G(d,p)	22,54	34,93	29,33
	6-31+G(d,p)	22,18	35,67	30,23
	6-311+G(d,p)	22,25	36,11	31,22
B3LYP	6-31G(d)	-8,09	11,54	6,34
	6-31G(d,p)	-10,18	9,71	4,59
	6-31+G(d,p)	-10,46	11,47	1,90
	6-311+G(d,p)	-10,09	11,66	1,70
MP2	6-31G(d,p)	-0,02	11,22	7,04
	6-31+G(d,p)	-2,22	9,56	6,77

Tabela 5.11 – Resultados para a Reação 5.1.

Modelo Químico		Reação 5.1 –PEG			
		$\Delta^\ddagger S^0$ -27,39 (cal K ⁻¹ mol ⁻¹); A 1,74×10 ⁷ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)			
Nível de Teoria	Basis set	$\Delta^\ddagger G^0$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta^\ddagger H^0$ (kcal mol ⁻¹)	Ea (kcal mol ⁻¹)	k (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
HF	6-31G(d)	30,42	22,26	22,85	3,10×10 ⁻¹⁰
	6-31G(d,p)	28,41	20,25	20,84	9,21×10 ⁻⁰⁹
	6-31+G(d,p)	28,06	19,89	20,48	1,68×10 ⁻⁰⁸
	6-311+G(d,p)	28,12	19,96	20,55	1,50×10 ⁻⁰⁸
B3LYP	6-31G(d)	-2,21	-10,37	-9,78	2,58×10 ⁺¹⁴
	6-31G(d,p)	-4,30	-12,47	-11,87	8,84×10 ⁺¹⁵
	6-31+G(d,p)	-4,59	-12,75	-12,16	1,43×10 ⁺¹⁶
	6-311+G(d,p)	-4,21	-12,38	-11,78	7,58×10 ⁺¹⁵
MP2	6-31G(d,p)	5,85	-2,30	-1,72	3,14×10 ⁺⁰⁸
	6-31+G(d,p)	3,65	-4,51	-3,92	1,30×10 ⁺¹⁰

Tabela 12 – Resultados para a Reação 5.3.

Modelo Químico		Reação 5.3 –PEG			
		$\Delta^\ddagger S^0$ -40,87(cal K ⁻¹ mol ⁻¹); A 2,02×10 ⁴ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)			
Nível de Teoria	Basis set	$\Delta^\ddagger G^0$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta^\ddagger H^0$ (kcal mol ⁻¹)	Ea (kcal mol ⁻¹)	k (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
HF	6-31G(d)	46,60	34,43	35,03	4,26×10 ⁻²²
	6-31G(d,p)	44,56	32,39	32,98	1,34×10 ⁻²⁰
	6-31+G(d,p)	45,29	33,12	33,72	3,89×10 ⁻²¹
	6-311+G(d,p)	45,73	33,56	34,15	1,86×10 ⁻¹⁵
B3LYP	6-31G(d)	21,17	9,00	9,59	1,89×10 ⁻⁰³
	6-31G(d,p)	19,33	7,16	7,76	4,17×10 ⁻⁰²
	6-31+G(d,p)	21,10	8,93	9,51	2,12×10 ⁻⁰³
	6-311+G(d,p)	21,28	9,11	9,71	1,55×10 ⁻⁰³
MP2	6-31G(d,p)	20,84	8,67	9,27	1,55×10 ⁻⁰³
	6-31G+(d,p)	19,18	7,01	7,60	5,40×10 ⁻⁰²

Tabela 5.13– Resultados para a Reação 5.7.

Modelo Químico		Reação 5.7 –PEG			
		$\Delta^\ddagger S^0$ -40,89(cal K ⁻¹ mol ⁻¹); A 1,95×10 ⁴ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)			
Nível de Teoria	Basis set	$\Delta^\ddagger G^0$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta^\ddagger H^0$ (kcal mol ⁻¹)	Ea (kcal mol ⁻¹)	k (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
HF	6-31G(d)	40,95	28,76	29,36	5,89×10 ⁻¹⁸
	6-31G(d,p)	39,14	26,95	27,55	1,25×10 ⁻¹⁶
	6-31+G(d,p)	40,04	27,85	28,44	2,74×10 ⁻¹⁷
	6-311+G(d,p)	41,03	28,84	29,43	5,21×10 ⁻¹⁸
B3LYP	6-31G(d)	16,15	3,96	4,56	8,93×10 ⁺⁰⁰
	6-31G(d,p)	14,40	2,21	2,80	1,73×10 ⁺⁰²
	6-31+G(d,p)	11,71	-0,48	0,11	1,62×10 ⁺⁰⁴
	6-311+G(d,p)	11,51	-0,68	-0,08	2,25×10 ⁺⁰⁴
MP2	6-31G(d,p)	16,85	4,66	5,26	2,74×10 ⁺⁰⁰
	6-31+G(d,p)	16,58	4,39	4,98	4,34×10 ⁺⁰⁰

5.4 Discussões para Polietilenoglicol

O efeito do solvente não foi considerado, pois estados de transição radical-molécula e reações radicalares são normalmente pouco sensíveis à presença do solvente (Heuts e Gilbert, 1995).

As estruturas apresentadas foram otimizadas com o *basis set* 6-31G(d), que, segundo Foresman e Frisch (1996), é o menor *basis set* que fornece resultados satisfatórios para cálculos de frequência. O nível de teoria Hartree-Fock, apesar de não considerar o efeito da correlação eletrônica, foi empregado na otimização e na busca das estruturas de transição, pois requer menos tempo computacional. Foresman e Frisch (1996), recomendam que, após o cálculo IRC, todas as moléculas participantes das reações, inclusive as estruturas de transição, sejam otimizadas utilizando-se modelos químicos mais precisos. Entretanto, apenas realizaram-se os cálculos de energia utilizando-se tais modelos em estruturas otimizadas com o nível de teoria mais simples HF/6-31G(d).

Além do problema do aumento do tempo computacional, o que torna inviáveis cálculos com modelos mais precisos, o aumento da estrutura molecular leva ao aumento do número de graus de liberdade devido ao maior número de rotações internas da molécula (Van Speybroeck et al., 2001). Nestes casos, muitas condições de mínimos locais existem na superfície de energia potencial e maior cuidado deve ser tomado na otimização de tais sistemas, por exemplo, empregando-se critérios de otimização mais rígidos, recomendados para moléculas flexíveis (*floop*). Estas rotações são caracterizadas por sua baixa frequência e impactam diretamente no cálculo das constantes de reação, pois a Teoria do Estado de Transição (TST) supõe a aproximação do oscilador harmônico (Van Speybroeck et al. 2002). A Tabela 5.3 mostra os baixos valores de frequências para as moléculas maiores, principalmente o radical aquilperoxila, com valores de até 11 cm^{-1} .

A reação 5.1 tem como coordenada de reação a frequência imaginária $2722i\text{ cm}^{-1}$ (Tabela 5.3), correspondente ao deslocamento do átomo de hidrogênio que está sendo abstraído, H12, em direção ao átomo de oxigênio do radical hidroxila, O19, Figura 5.10. Para as reações 5.3 e 5.7 as frequências imaginárias $2943i$ e $2892i\text{ cm}^{-1}$ correspondem ao deslocamento dos átomos de hidrogênio que estão sendo abstraídos em direção ao átomo de oxigênio dos respectivos radicais alquilperoxila, Figuras 5.11 e 5.12. Os cálculos IRC confirmaram que tais estruturas conectam reagentes e produtos das respectivas reações. As reações 5.2 e 5.6 não apresentam barreira de energia (Niiranen e Gutman, 1993), o que foi confirmado na busca da estrutura de transição. O emprego da mesma técnica para as demais reações, 5.4, 5.5 e 5.8, resultou em estruturas de transição cujas frequências imaginárias correspondiam a movimentos de rotação e não à coordenada de reação que estava sendo seguida.

Os valores dos parâmetros termoquímicos: energia eletrônica no ponto zero (ZPE), correção térmica para a entalpia e correção térmica para a energia livre de Gibbs, mostrados na Tabela 5.4, obtidos com o modelo HF/6-31G(d), foram corrigidos com o fator 0,9135, em um posterior cálculo de frequência das estruturas otimizadas, com a opção *freq=ReadIso*. Este procedimento é recomendado por Foresman e Frisch (1996), já que os valores de correção térmica apresentados pelo *Gaussian* já incluem automaticamente a energia no ponto zero.

Os cálculos de energia com modelos mais precisos são mostrados nas Tabelas 5.5 e 5.6 e a Figura 5.13 apresenta o gráfico de energia para os diferentes níveis de teoria e *basis set* para o radical alquila. Os maiores valores de energia são para o nível de teoria Hartree-Fock, o que já era esperado, pois este método não considera os efeitos da correlação eletrônica. Para um mesmo nível de teoria o aumento do *basis set* provoca a diminuição da energia calculada. O método da Teoria do Funcional de Densidade, B3LYP, apresenta sempre os menores valores de energia, para todas as espécies, e a teoria de Möller-Plesset de segunda (MP2), terceira (MP3) e quarta ordem (MP4) apresentam valores intermediários decrescentes com o aumento da ordem do método e o aumento do *basis set*.

Figura 5.13 – Energias calculadas para o Radical Alquila com a estrutura otimizada com o modelo HF/6-31g(d).

Os resultados dos cálculos das entalpias, energia livre de Gibbs e entropias de reação são apresentados nas Tabelas 5.7, 5.8 e 5.9. Nota-se a grande diferença entre os valores de entalpia e energia livre de Gibbs para as reações 5.4 e 5.8, em que os valores mudam de sinal quando se muda do método Hartree-Fock para o B3LYP. As reações 5.1, 5.2, 5.5 e 5.6 são exotérmicas e, como a reação 5.1 é rápida, de acordo com o postulado de Hamond (1955) sua estrutura de transição apresenta geometria mais próxima dos reagentes, o que é mostrado nas Figuras 5.2 e 5.10. As energias livres das reações cujas entalpias de reação são negativas também resultaram em

valores negativos e as entropias de reação para as reações 5.2, 5.3 e 5.6 também são negativas para o modelo químico empregado. As reações 5.1 e 5.5 que apresentam $\Delta H_r^0 < 0$, $\Delta G_r^0 < 0$ e $\Delta S_r^0 > 0$ são favoráveis aos produtos, considerando o critério de espontaneidade a temperatura e pressão constantes. Pelo mesmo critério para a reação 5.3, esta é desfavorável aos produtos. Para verificar estes cálculos todas as estruturas foram otimizadas novamente com o modelo B3LYP/6-31g(d), com o critério *opt=tight*. Segundo Guner et al. (2003) o nível de teoria B3LYP fornece bons resultados para cálculos de geometrias, barreiras de reação e entalpias de reação. Após a otimização os parâmetros termoquímicos foram obtidos com um cálculo de frequência escalonada com 1,0119 (Foresmam e Frisch, 1996). As tabelas 5.14 e 5.15 mostram os valores de entalpia e entropia de reação para as reações 5.1 a 5.8, com reagentes e produtos otimizados com este novo modelo. A tabela 5.16 compara os valores da entropia de ativação obtidos com HF/6-31G(d) e B3LYP/6-31G(d).

Tabela 5.14 – Entalpias de reação para as reações 5.1 a 5.8, para as estruturas otimizadas com B3LYP /6-31Gd(p).

Reação	ΔH_r^0 (kcal mol ⁻¹)				
	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	MP2
	6-31G(d)	6-31G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	6-31G(d,p)
5.1	-12,72	-15,75	-19,09	-19,76	-14,23
5.2	-65,87	-65,55	-61,43	-59,91	-61,43
5.3	15,95	23,37	9,95	9,45	7,45
5.4	44,02	43,89	39,44	37,52	52,98
5.5	-20,12	-20,41	-22,19	-23,68	-24,06
5.6	-67,97	-67,50	-65,63	-63,84	-54,24
5.7	21,71	19,07	15,83	15,21	14,70
5.8	28,61	28,57	24,97	23,11	37,52

Comparando-se os resultados mostrados nas Tabelas 5.7 e 5.14 para ΔH_r^0 e 5.8 e 5.15 para ΔG_r^0 observa-se que os maiores desvios ocorrem para as reações 5.1, 5.3 e 5.7. As diferenças na entropia de reação, mostradas na Tabela 5.16 para estas

reações também foram as maiores, notadamente para a reação 5.3 para a qual há uma inversão de sinal.

Tabela 5.15 – Energia livre de Gibbs de reação para as reações 5.1 a 5.8, para as estruturas otimizadas com B3LYP /6-31Gd(p).

Reação	ΔG_r^0 (kcal mol ⁻¹)				
	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	MP2
	6-31G(d)	6-31G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	6-31G(d,p)
5.1	-26,50	-29,53	-32,87	-33,54	-28,01
5.2	-59,03	-58,70	-54,59	-53,06	-54,59
5.3	3,56	0,97	-2,44	-2,94	-4,95
5.4	32,39	32,25	27,81	25,88	41,34
5.5	-32,52	-32,81	-34,60	-36,08	-36,47
5.6	-62,86	-62,38	-60,51	-58,73	-49,13
5.7	8,65	6,00	2,77	2,15	1,64
5.8	18,02	17,97	14,38	12,52	26,93

Tabela 5.16 – Entropias de reação para as reações 5.1 a 5.8, calculadas com HF/6-31Gd(p) e B3LYP/6-31G(d).

Reação	ΔS_r^0 (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	
	HF/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)
5.1	6,95	46,22
5.2	-17,34	-22,95
5.3	-2,18	41,57
5.4	37,73	39,02
5.5	42,07	41,61
5.6	-16,20	-17,15
5.7	3,39	43,81
5.8	34,79	35,53

Kang e Musgrave (2001), apresentam uma revisão bibliográfica de uma série de reações cujas barreiras de ativação foram calculadas por diferentes níveis de

teoria, algumas apresentando valores variando de 5,8 a -0,5 e 15,8 a -4,0 kcal mol⁻¹, dependendo do modelo empregado. Resultados com valores variando de -30,7 a 31,6 kcal mol⁻¹, dependendo do modelo, foram obtidos para a reação O+CH₂OH por Hou e Wang, (2005). Discrepâncias semelhantes podem ser observadas nos resultados apresentados na Tabela 5.10, para a barreira de ativação, calculada como a diferença de energia entre a estrutura de transição e os reagentes para as reações 5.1, 5.3 e 5.7. Para a reação 5.1, os valores negativos indicam que a energia da estrutura de transição é menor que a dos reagentes e, portanto a reação não tem barreira de energia para a abstração de hidrogênio do dietilenoglicol pelo radical hidroxila.

Os resultados dos cálculos cinéticos são apresentados nas Tabelas 5.11, 5.12 e 5.13 para as reações 5.1, 5.3 e 5.7, respectivamente. Reações de abstração de hidrogênio pelo radical hidroxila têm constante de reação da ordem de 10⁹ Lmol⁻¹ s⁻¹ e energia de ativação entre 1 e 3 kcal mol⁻¹, de acordo com uma revisão feita para algumas reações do radical hidroxila apresentada por Buxton et al. (1998). Na Tabela 5.11, para os resultados cinéticos da reação 5.1, os únicos valores dentro desse intervalo de referência são os das constantes de reação calculadas com os modelos MP2/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d) e MP2/6-31+G(d,p)//HF/6-31G(d) com valores de 3,14×10⁺⁰⁸ e 1,30×10⁺¹⁰ L mol⁻¹ s⁻¹, respectivamente. Os valores das energias de ativação obtidos com o método Hartree-Fock não são confiáveis, devido à não consideração do efeito da correlação eletrônica, que é um fator importante no cálculo das barreiras de energia, resultando em valores da constante de reação com desvios da ordem de 10¹⁸. Porém, o método Möller-Plesset não foi capaz de calcular energias para estrutura de transição da reação 5.1 com *basis set* maiores que o 6-31G(d,p) utilizando 1GB de memória RAM (*%mem=1GB*) e 19 GB de espaço em disco (*maxdisk=19GB*), no cluster Beowulf descrito na Tabela 5.1. Como recomendado por Heuts et al. (1995) o cálculo de energia de ativação requer a utilização de modelos mais sofisticados, por exemplo QCISD(T)/6-311G(d,p), o que não é factível para moléculas maiores, como os sistemas estudados.

As reações 5.3 e 5.7 de abstração de hidrogênio da cadeia do dietilenoglicol pelos radicais alquilperoxila secundário e primário, respectivamente, são as etapas determinantes de todo o processo oxidativo estudado, mas não foram encontrados dados cinéticos na literatura para comparação com os valores calculados. Jellinek

(1978), apresenta como resultado experimental valores desta reação para a metiletilcetona em solução aquosa a 60 °C: $k=0,39 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $A=1,26 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, e $E_a=8,4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Infelizmente não é possível uma comparação com esses dados, a não ser uma comparação aproximada da ordem de grandeza do fator pré-exponencial e da energia de ativação para a reação 5.3.

Uma comparação importante entre as reações 5.3 e 5.7 é o aumento da constante de velocidade de reação aproximadamente 80 vezes para o nível MP2, para a reação 5.7 em relação a 5.3. Apesar deste efeito ser esperado, pois radicais alquilperoxila primários são mais reativos que os secundários, a falta de dados experimentais para comparação destes resultados deixa a desejar em termos de validação da metodologia proposta.

5.5 Reações para Poliacrilamida

Com base no mecanismo proposto para a degradação oxidativa de polímeros, secção 2.2, e no trabalho de Lichtin (1971), foram propostos três caminhos para o mecanismo de oxidação de PAM, levando aos produtos detectados nas análises de HPLC (secção 4.3.2) e também citados na literatura como possíveis intermediários da degradação de PAM: oxamida, ácido oxâmico, ácido fórmico, formaldeído e acrilamida. Este mecanismo deve ser visto apenas como uma tentativa, a qual incorpora características essenciais do mecanismo de oxidação do PEG proposto por Mantzavinos et al. (1996).

Caminho 1

O caminho 1 começa com a abstração de hidrogênio na posição correspondente à estrutura (c) da Figura 2.2. As reações 5.9 a 5.12 mostram o processo de oxidação desde a abstração de hidrogênio até a formação do radical alcoxila.

A cisão β do radical alcóxila forma a espécie (A) e o macro-radical (B), de acordo com a reação 5.13.

Supondo-se que haja sempre radicais hidroxila e oxigênio disponível, a espécie (A) pode sofrer nova abstração de hidrogênio, seguida da cadeia de reações do processo oxidativo, formando o radical alcóxila C (reação 5.14).

O radical alcóxila C pode sofrer cisão β na **posição 1** gerando novamente a espécie A e o radical D (reação 5.15), que sofre a sequência de reações oxidativas formando o radical alcóxila E (reação 5.16).

Para a cisão do radical E na **posição 3** (reação 5.17) forma-se a 2-oxoacetamida, que posteriormente sofre oxidação formando ácido oxâmico (reação 5.18) e o radical formila F.

O radical F pode reagir diretamente com o radical hidroxila ou abstrair hidrogênio de cadeias poliméricas, reação 5.19, formando aldeído fórmico que posteriormente se oxida formando ácido fórmico, reação 5.20.

Para a cisão do radical E na **posição 4** (reação 5.21) formam-se etanodial, que posteriormente sofre oxidação formando ácido glioxílico e ácido oxálico (reações 5.22 e 5.23) e o radical G.

A formação de oxamida é proposta pela reação de combinação de dois radicais G (reação 5.24) e também uma outra reação de formação de ácido oxâmico pela combinação dos radicais F e G (reação 5.25) com formação de 2-oxo acetamida e posterior oxidação de acordo com a reação 5.18.

A cisão do radical alcoxila C, na **posição 2** gera novamente B (reação 5.26), que sofre novamente a sequência de reações oxidativas formando o radical alcoxila H (reação 5.27).

A cisão do radical alcoxila H na posição 5, reação 5.28, forma o radical I que então levaria a uma reação de despolimerização com formação de acrilamida, reação 5.29, como proposto por Smith et al. (1997).

A quebra do radical alcoxila H na posição 6 leva novamente à formação do radical G (reação 5.30).

Caminho 2

A Figura 2.2 (d) mostra a posição relativa ao ataque dos radicais hidroxila para o caminho 2. As reações 5.31 a 5.35 mostram o processo de oxidação desde a abstração de hidrogênio até a formação do radical alcóxila J.

O radical alcoxila J sofre cisão formando a espécie K e o radical I (reação 84), que sofre despolimerização, reação 5.29, formando acrilamida. A oxidação da espécie K forma o radical alcoxila L (reação 5.36) que quebra formando a espécie M e o radical N, reação 5.37.

O radical N reage com o oxigênio formando o ácido oxâmico (reação 5.38).

Caminho 3

O caminho 3 corresponde à abstração de um dos hidrogênios do nitrogênio do grupo amida, estrutura representada na Figura 2.2 (b). A reação 5.39 mostra o macro-radical formado por esta abstração, mas não foi possível desenvolver um mecanismo a partir desta estrutura.

5.6 Reações para Modelagem Molecular da Poliacrilamida

A poliacrilamida também foi representada com 2 unidades monoméricas nas reações de oxidação. De todos os compostos propostos para representar o processo oxidativo de PAM, apenas a 2-metil pentanodiamida encontra-se registrada no *Chemical Abstracts* (14167-89-6). As reações foram propostas para os três caminhos possíveis de ataque do radical hidroxila e também como três opções para a reação de abstração de hidrogênio da 2-metil pentanodiamida pelo radical alquilperoxila, conforme ilustra a Figura 5.14.

Figura 5.14 – Possíveis caminhos de reação para a poliacrilamida, considerando três locais para abstração de hidrogênio.

Caminho 1

- Abstração de hidrogênio da 2-metil pentanodiamida pelo radical hidroxila e formação do radical PAM_alquila1.

- Reação do radical PAM_alquila1 com o oxigênio formando o radical PAM_alquilperoxila1.

- Reação dos radicais PAM_alquilperoxila1 com a 2-metil pentanodiamida formando o PAM_hidroperóxido1 e os radicais PAM_alquila1 (reação 5.42), PAM_alquila2 (reação 5.43) e PAM_alquila3 (reação 5.44).

As reações 5.40, 5.41, 5.42, 5.43 e 5.44 serão designadas de **Reações 1, 2, 3_1, 3_2 e 3_3** do **Caminho1**. A estrutura de transição da Reação 1 do Caminho 1 receberá o código: PAM1_Reação1_TS e da Reação 3: PAM1_Reação3_1_TS, PAM1_Reação3_2_TS e PAM1_Reação3_3_TS.

Caminho 2

- Abstração de hidrogênio da 2-metil pentanodiamida pelo radical hidroxila e formação do radical PAM_alquila2.

- Reação do radical PAM_alquila2 com o oxigênio formando o radical PAM_alquilperoxila2.

- Reação dos radicais PAM_alquilperoxila2 com a 2-metil pentanodiamida formando o PAM_hidroperóxido2 e os radicais PAM_alquila1 (reação 5.47), PAM_alquila2 (reação 5.48) e PAM_alquila3 (reação 5.49).

As reações 5.45, 5.46, 5.47, 5.48 e 5.49 serão designadas de **Reações 1, 2, 3_1, 3_2 e 3_3** do **Caminho2**. A estrutura de transição da Reação 1 do Caminho 2 receberá o código: PAM2_Reação1_TS e da Reação 3: PAM2_Reação3_1_TS, PAM2_Reação3_2_TS e PAM2_Reação3_3_TS.

Caminho 3

- Abstração de hidrogênio da 2-metil pentanodiamida pelo radical hidroxila e formação do radical PAM_alquila3. Esta será a **Reação 1** do Caminho3, cuja estrutura de transição será denominada de PAM3_Reação1_TS.

Formação de Acrilamida

A reação 5.29 de formação de acrilamida, também foi proposta por Smith et al. (1997). O radical alquila foi representado por uma estrutura com quatro unidades monoméricas, conforme mostrado na reação 5.51.

5.7 Resultados para Poliacrilamida

Como no caso do PEG os cálculos para todas as espécies radicalares e para o oxigênio foram realizados com a opção *unrestricted* (U) e para as demais espécies: 2-metil pentanodiamida, PAM_hidroperóxido 1 e 2 e água, utilizou-se a opção *restricted* (R).

Os resultados obtidos para as reações 5.40 a 5.51 são apresentados da mesma forma que os do PEG na seção 5.3:

- Estruturas otimizadas com *opt=tight* são apresentadas nas Figuras 5.15 a 5.33 e as matrizes **Z** correspondentes no **Apêndice C** nas Tabelas C1 a C19, respectivamente.
- Frequências vibracionais corrigidas: Tabela 5.17, 5.18 e 5.19.

- Os parâmetros termoquímicos: energia no ponto zero (ZPE), correção térmica da entalpia (H_{corr}) e correção térmica da energia livre de Gibbs (G_{corr}): Tabela 5.20.
- Energias eletrônicas: Tabelas 5.21 e 5.22 para as reações 5.40 a 5.50 e Tabela 5.25 para a reação 5.51.
- Entalpia; energia livre de reação e entropia de reação, ΔH_r^0 , ΔG_r^0 , ΔS_r^0 , são apresentadas nas Tabelas 5.23, 5.24 e 5.26, respectivamente, para as reações 5.40 a 5.50
- Barreiras de ativação para as reações 5.40, 5.42, 5.43, 5.45, 5.47, 5.48 e 5.50, são apresentadas na Tabela 5.27.
- Energias (E_a), entalpia ($\Delta^\ddagger H^0$), entropia ($\Delta^\ddagger S^0$) e energia livre de Gibbs ($\Delta^\ddagger G^0$) de ativação, fator de frequência (A) e constante de velocidade de reação (k) são apresentadas nas Tabelas 5.28 a 5.34 para as reações 5.40, 5.42, 5.43, 5.45, 5.47, 5.48 e 5.50.
- Os seguintes resultados para a reação 5.51 de formação da acrilamida são apresentados na Tabela 5.35: entalpia; energia livre de reação e entropia de reação, ΔH_r^0 , ΔG_r^0 , ΔS_r^0 ; energias (E_a), entalpia ($\Delta^\ddagger H^0$), entropia ($\Delta^\ddagger S^0$) e energia livre de Gibbs ($\Delta^\ddagger G^0$) de ativação; fator de frequência (A) e constante de velocidade de reação (k).

Figura 5.15 – Geometria do 2-metil pentanodiamida otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.16 – Geometria do radical PAM_alquila1 otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.17 – Geometria do radical PAM_alquilperoxila1 otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.18 – Geometria do PAM_hidroperoxido1 secundário otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.19 – Geometria do radical PAM_alquila2 otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.20 – Geometria do radical PAM_alquilperoxila2 otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.21 – Geometria do PAM_hidropoxido2 secundário otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.22 – Geometria do radical PAM_alquila3 otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.23 – Geometria da estrutura de transição para a reação 1 caminho1, PAM1_Reação1_TS, otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.24 – Geometria da estrutura de transição da reação1 caminho2, PAM2_Reação1_TS, otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.25 – Geometria da estrutura de transição da reação1 caminho3, PAM3_Reação1_TS, otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.26 – Geometria da estrutura de transição da reação3 caminho1, PAM1_Reação3_1_TS, otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.27 – Geometria da estrutura de transição da reação3 caminho1, PAM1_Reação3_2_TS, otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.28 – Geometria da estrutura de transição da reação3 caminho2, PAM2_Reação3_1_TS, otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.29 – Geometria da estrutura de transição da reação3 caminho2, PAM2_Reação3_2_TS, otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.30 – Geometria da acrilamida, otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.31 – Geometria do radical alquila PAM4_Radical otimizado com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.32 – Geometria do radical alquila PAM3_Radical otimizado com o modelo químico HF/6-31G(d).

Figura 5.33 – Geometria da estrutura de transição da reação de formação da acrilamida, otimizada com o modelo químico HF/6-31G(d).

Tabela 5.17 – Resultados para PAM: frequências vibracionais corrigidas com o fator 0,8929, obtidas com o modelo HF/6-31G(d), para os reagentes e produtos das reações de 5.40 a 5.50 e para as estruturas de transição encontradas.

Espécies	Frequências (cm ⁻¹)
2-metil pentanodiamida	39; 57; 63; 107; 161; 184; 221; 238; 260; 298; 341; 424; 457; 462; 489; 584; 589; 607; 626; 714; 755; 795; 847; 899; 939; 1009; 1038; 1061; 1074; 1115; 1124; 1194; 1224; 1255; 1271; 1313; 1373; 1387; 1402; 1409; 1443; 1460; 1466; 1471; 1604; 1616; 1738; 1759; 2859; 2863; 2885; 2888; 2896; 2920; 2931; 2950; 3398; 3429; 3517; 3545.
Radical PAM_alquila1	23; 38; 55; 102; 168; 175; 201; 222; 240; 259; 297; 373; 433; 460; 483; 491; 590; 598; 613; 656; 713; 792; 797; 859; 926; 1018; 1046; 1057; 1074; 1110; 1129; 1188; 1246; 1253; 1282; 1366; 1375; 1388; 1395; 1435; 1460; 1464; 1605; 1621; 1739; 1755; 2839; 2866; 2875; 2895; 2926; 2952; 2992; 3390; 3429; 3513; 3546.
Radical PAM_alquilperoxila1	24; 32; 43; 80; 107; 130; 168; 179; 229; 252; 260; 282; 310; 346; 412; 438; 474; 510; 538; 570; 576; 657; 693; 735; 780; 832; 880; 915; 942; 1029; 1040; 1059; 1079; 1106; 1121; 1144; 1187; 1276; 1285; 1322; 1333; 1362; 1370; 1393; 1408; 1469; 1477; 1487; 1607; 1609; 1746; 1755; 2877; 2897; 2910; 2932; 2957; 2962; 2977; 3430; 3433; 3548; 3553.
PAM_hydroperoxido1	41; 56; 64; 72; 119; 146; 171; 200; 226; 230; 247; 262; 303; 330; 355; 418; 441; 450; 534; 563; 568; 596; 615; 671; 745; 795; 859; 884; 909; 986; 996; 1053; 1067; 1086; 1102; 1127; 1136; 1205; 1231; 1267; 1302; 1343; 1361; 1382; 1396; 1407; 1410; 1446; 1469; 1473; 1606; 1619; 1730; 1769; 2873; 2873; 2878; 2926; 2935; 2966; 2968; 3396; 3427; 3513; 3544; 3638.
Radical PAM_alquila2	35; 52; 62; 75; 137; 175; 180; 213; 277; 320; 350; 454; 456; 486; 526; 546; 588; 615; 633; 688; 724; 760; 887; 909; 956; 985; 1000; 1064; 1099; 1132; 1198; 1212; 1236; 1278; 1348; 1362; 1395; 1407; 1443; 1450; 1458; 1467; 1606; 1625; 1697; 1741; 2838; 2851; 2868; 2886; 2904; 2951; 2967; 3381; 3430; 3490; 3547.
Radical PAM_alquilperoxila2	21; 39; 54; 100; 138; 171; 196; 231; 238; 277; 313; 340; 360; 412; 413; 450; 460; 494; 536; 570; 584; 602; 643; 696; 753; 775; 839; 910; 937; 959; 1030; 1082; 1095; 1115; 1136; 1153; 1186; 1213; 1270; 1319; 1362; 1367; 1389; 1399; 1439; 1458; 1468; 1469; 1602; 1630; 1728; 1765; 2875; 2885; 2904; 2938; 2950; 2956; 2973; 3406; 3428; 3510; 3546.
PAM_hydroperoxido2	32; 58; 75; 82; 132; 167; 198; 225; 231; 244; 256; 274; 306; 341; 379; 393; 453; 501; 517; 549; 586; 598; 612; 675; 699; 764; 791; 852; 910; 936; 982; 1016; 1040; 1077; 1100; 1114; 1141; 1201; 1229; 1248; 1280; 1350; 1375; 1389; 1397; 1412; 1453; 1462; 1472; 1480; 1606; 1639; 1725; 1756; 2880; 2889; 2915; 2926; 2940; 2954; 2962; 3382; 3430; 3500; 3548; 3652.
Radical PAM_alquila3	42; 52; 69; 105; 183; 187; 230; 239; 265; 298; 348; 456; 471; 487; 506; 576; 584; 623; 660; 755; 774; 845; 896; 935; 1003; 1011; 1036; 1065; 1115; 1118; 1188; 1194; 1225; 1270; 1303; 1351; 1378; 1403; 1407; 1434; 1443; 1462; 1465; 1472; 1605; 1741; 2861; 2866; 2879; 2884; 2894; 2921; 2925; 2942; 3290; 3427; 3543.
PAM1_Reação1_TS	2857 <i>i</i> ; 27; 31; 37; 76; 114; 134; 185; 199; 224; 231; 263; 280; 282; 311; 416; 451; 470; 503; 515; 570; 594; 608; 631; 741; 754; 775; 839; 848; 878; 934; 1023; 1050; 1068; 1078; 1099; 1116; 1169; 1199; 1246; 1260; 1302; 1343; 1392; 1398; 1415; 1443; 1470; 1473; 1484; 1605; 1608; 1733; 1753; 2873; 2876; 2896; 2912; 2926; 2940; 2964; 3424; 3425; 3539; 3543; 3560.
PAM2_Reação1_TS	2769 <i>i</i> ; 22; 30; 38; 112; 136; 175; 183; 198; 219; 225; 269; 298; 309; 366; 377; 454; 482; 488; 517; 594; 613; 627; 640; 741; 752; 784; 798; 877; 929; 936; 1002; 1033; 1063; 1103; 1111; 1155; 1176; 1217; 1243; 1285; 1345; 1365; 1392; 1413; 1442; 1452; 1456; 1470; 1472; 1606; 1612; 1732; 1737; 2864; 2867; 2883; 2908; 2926; 2929; 2937; 3407; 3428; 3528; 3545; 3558.

Tabela 5.18 – Resultados para PAM: frequências vibracionais corrigidas com o fator 0,8929, obtidas com o modelo HF/6-31G(d), para as estruturas de transição encontradas.

Espécies	Frequências (cm ⁻¹)
PAM3_Reação1_TS	1151 <i>i</i> ; 32; 40; 62; 87; 110; 190; 200; 204; 237; 253; 279; 323; 386; 436; 462; 490; 581; 610; 642; 686; 736; 757; 771; 806; 867; 899; 942; 975; 1009; 1040; 1065; 1091; 1101; 1115; 1165; 1196; 1230; 1272; 1301; 1334; 1379; 1402; 1404; 1410; 1443; 1462; 1465; 1471; 1556; 1605; 1668; 1740; 1819; 2423; 2863; 2871; 2888; 2896; 2915; 2928; 2939; 2953; 3415; 3426; 3543
PAM1_Reação3_1_TS	2987 <i>i</i> ; 21; 23; 28; 29; 48; 54; 64; 71; 78; 81; 91; 100; 115; 133; 154; 165; 169; 178; 199; 213; 247; 262; 265; 280; 289; 295; 315; 353; 402; 408; 419; 442; 456; 469; 473; 480; 486; 520; 528; 531; 534; 553; 586; 593; 608; 615; 660; 715; 719; 729; 759; 782; 791; 831; 859; 862; 892; 936; 94; 947; 999; 1006; 1022; 1033; 1052; 1065; 1078; 1092; 1095; 1109; 1117; 1133; 1142; 1163 ; 1190; 1206; 1245; 1249; 1289; 1315; 1322; 1328; 1332; 1347; 1349; 1369; 1387; 1394; 1408; 1412; 1420; 1448; 1448; 1459; 1464; 1467; 1477; 1487; 1606; 1618; 1620; 625; 1730; 1746; 1752; 1766; 2863; 2875; 2878; 2882; 2888; 2902; 2917; 2924; 2928; 2933; 2950; 2964 2969; 2983; 3403; 3409; 3410 3421; 3509; 3515; 3518; 3535
PAM1_Reação3_2_TS	3099 <i>i</i> ; 19; 26; 32; 39; 40; 44; 54; 65; 71; 77; 88; 101; 118; 125; 141; 177; 194; 213; 227; 232; 235; 245; 254; 275; 286; 292; 312; 342; 365; 384; 425; 432; 444; 467; 470; 493; 497; 516; 542; 554; 566; 594; 603; 615; 628; 650; 656; 670; 718; 721; 788; 793; 800; 835; 854; 876; 896; 932; 949; 951; 1011; 1021; 1030; 1037; 1063; 1073; 1076; 1079; 1102; 1106; 1116; 1122; 1133; 1139; 1190; 1217; 1254; 1255; 1260; 1287; 1300; 1327; 1342; 1343; 1350; 1358; 1390; 1398; 1405; 1407; 1409; 1421; 1440; 1453; 1461; 1468; 1472; 1482; 1606; 1616; 1616; 1617; 1723; 1735; 1752; 1766; 2873; 2875; 2879; 2882; 2885; 2910; 2929; 2930; 2934; 2951; 2956; 2959; 2969; 2977; 3393; 3398; 3411; 3425; 3517; 3520; 3522; 3541
PAM2_Reação3_1_TS	3111 <i>i</i> ; 19; 25; 35; 41; 46; 57; 70; 76; 77; 97; 105; 114; 135; 155; 167; 186; 200; 211; 224; 251; 252; 273; 292; 301; 323; 346; 360; 362; 376; 388; 409; 433; 456; 456; 463; 472; 498; 515; 537; 557; 567; 590; 599; 615; 636; 639; 648; 699; 707; 722; 763; 765; 793; 796; 857; 874; 896; 914; 933; 940; 978; 1003; 1007; 1026; 1041; 1064; 1082; 1088; 1099; 1108; 1117; 1131; 1140; 1177; 1201; 1203; 1222; 1255; 1264; 1289; 1300; 1338; 1343; 1365; 1376; 1389; 1391; 1399; 1399; 1414; 1446; 1454; 1460; 1460; 1463; 1468; 1476; 1478; 1613; 1613; 1621; 1635; 1701; 1725; 1736; 1761; 2859; 2871; 2886; 2891; 2902; 2910; 2910; 2911; 2944; 2951; 2951; 2962; 2967; 2994; 3359; 3382; 3403; 3419; 3490; 3509; 3523; 3531
PAM2_Reação3_2_TS	3085 <i>i</i> ; 22; 23; 28; 34; 45; 50; 61; 73; 77; 81; 96; 102; 120; 136; 166; 173; 194; 215; 224; 240; 247; 259; 262; 264; 279; 299; 329; 344; 381; 388; 404; 432; 447; 461; 465; 492; 513; 521; 529; 555; 589; 595; 602; 603; 614; 627; 669; 702; 721; 732; 763; 778; 795; 800; 857; 865; 897; 909; 933; 954; 978; 1007; 1023; 1028; 1044; 1065; 1078; 1084; 1103; 1108; 1127; 1131; 1141; 1164; 1202; 1221; 1221; 1247; 1263; 1268; 1289; 1300; 1342; 1358; 1375; 1388; 1394; 1394; 1399; 1402; 1411; 1432; 1460; 1462; 1463; 1468; 1468; 1477; 1608; 1614; 1621; 1622; 1719; 1729; 1743; 1760; 2846; 2868; 2887; 2901; 2906; 2907; 2922; 2928; 2942; 2945; 2952; 2957; 2962; 2973; 3388; 3396; 3400; 3425; 3510; 3513; 3522; 3540

Tabela 5.19 – Resultados para PAM: frequências vibracionais corrigidas com o fator 0,8929, obtidas com o modelo HF/6-31G(d), para os reagentes e produtos da reação 5.51 de formação da acrilamida.

Frequências (cm⁻¹)
Acrilamida
91; 161; 270; 450; 458; 583; 600; 793; 810; 993; 1020; 1023; 1093; 1259; 1321; 1414; 1606; 1664; 1758; 2985; 3002; 3075; 3432; 3548
PAM4 Radical
20; 23; 35; 42; 52; 58; 65; 79; 93; 96; 109; 129; 136; 163; 181; 202; 218; 239; 248; 274; 288; 294; 323; 385; 395; 405; 411; 443; 477; 487; 506; 524; 539; 554; 558; 564; 578; 582; 594; 618; 647; 719; 731; 733; 748; 754; 784; 792; 807; 869; 896; 913; 952; 962; 1011; 1015; 1022; 1029; 1054; 1065; 1078; 1091; 1109; 1118; 1123; 1165; 1176; 1199; 1215; 1222; 1262; 1272; 1283; 1298; 1319; 1337; 1344; 1362; 1372; 1384; 1392; 1397; 1415; 1432; 1454; 1461; 1465; 1471; 1606; 1621; 1628; 1630; 1714; 1739; 1764; 1772; 2803; 2872; 2877; 2882; 2893; 2896; 2904; 2922; 2924; 2935; 2940; 2969; 3064; 3368; 3399; 3405; 3428; 3474; 3505; 3511; 3545
PAM3 Radical
30; 43; 54; 60; 76; 81; 102; 122; 139; 153; 209; 235; 255; 269; 288; 293; 345; 398; 412; 444; 474; 493; 512; 530; 554; 566; 585; 592; 595; 642; 718; 731; 744; 762; 788; 810; 874; 882; 925; 980; 1011; 1018; 1031; 1061; 1077; 1093; 1108; 1120; 1165; 1196; 1214; 1251; 1270; 1295; 1298; 1318; 1345; 1358; 1376; 1385; 1416; 1432; 1457; 1461; 1467; 1600; 1620; 1628; 1723; 1765; 1773; 2858; 2869; 2876; 2881; 2904; 2922; 2923; 2941; 2959; 3050; 3370; 3405; 3429; 3476; 3511; 3547
TS Acrilamida
410i; 16; 27; 36; 44; 53; 58; 77; 79; 94; 96; 110; 114; 143; 145; 192; 230; 234; 245; 258; 270; 294; 304; 368; 396; 407; 432; 457; 465; 466; 475; 510; 526; 534; 550; 554; 582; 585; 593; 598; 632; 643; 714; 719; 730; 747; 755; 763; 789; 793; 807; 875; 879; 908; 927; 964; 1003; 1011; 1015; 1025; 1045; 1061; 1070; 1083; 1106; 1120; 1124; 1159; 1165; 1194; 1215; 1257; 1262; 1279; 1298; 1313; 1322; 1344; 1359; 1381; 1385; 1410; 1417; 1445; 1457; 1461; 1466; 1467; 1607; 1621; 1625; 1626; 1715; 1733; 1764; 1772; 2872; 2878; 2883; 2895; 2916; 2924; 2927; 2942; 2950; 2981; 2989; 3021; 3077; 3371; 3405; 3409; 3428; 3476; 3512; 3512; 3543

Tabela 5.20 – Resultados para PAM: parâmetros termoquímicos obtidos com o modelo HF/6-31G(d), corrigidos com o fator 0,9135, para reagentes e produtos das reações de 5.40 a 5.51 e para as estruturas de transição encontradas.

Espécies	ZPE (Hartrees)	Hcorr (Hartrees)	Gcorr (Hartrees)
2-metil pentanodiamida	0,1842	0,1969	0,1460
Radical PAM_alquila1	0,1696	0,1829	0,1295
Radical PAM_alquilperoxila1	0,1807	0,1955	0,1379
PAM_hydroperoxido1	0,1929	0,2080	0,1518
Radical PAM_alquila2	0,1711	0,1839	0,1316
Radical PAM_alquilperoxila2	0,1808	0,1950	0,1394
PAM_hydroperoxido2	0,1929	0,2077	0,1522
Radical PAM_alquila3	0,1695	0,1819	0,1308
PAM1_Reação1_TS	0,1900	0,2041	0,1472
PAM2_Reação1_TS	0,1907	0,2045	0,1486
PAM3_Reação1_TS	0,1931	0,2068	0,1522
PAM1_Reação3_1_TS	0,3609	0,3883	0,3009
PAM1_Reação3_2_TS	0,3608	0,3882	0,3010
PAM2_Reação3_1_TS	0,3608	0,3880	0,3014
PAM2_Reação3_2_TS	0,3616	0,3883	0,3037
PAM4_Radical	0,3372	0,3614	0,2815
PAM3_Radical	0,2541	0,2724	0,2074
Acrilamida	0,0779	0,0845	0,0491
TS_Acrilamida	0,3341	0,3581	0,2787

Tabela 5.21 – Resultados para PAM: energias eletrônicas, calculadas somando-se a energia *single point*, obtida com diferentes modelos químicos à energia do ponto zero corrigida com o fator 0,9135, obtidas com o modelo HF/6-31G(d), para reagentes e produtos das reações de 5.40 a 5.50.

Modelo Químico		Energia (Hartrees)							
Nível de Teoria	Basis set	2-metil pentanodiamida	Radical PAM_alquila1	Radical PAM_alquilperoxila1	PAM_hydroperoxido1	Radical PAM_alquila2	Radical PAM_alquilperoxila2	PAM_hydroperoxido2	Radical PAM_alquila3
HF	6-31G(d)	-492,6826	-492,0718	-641,6909	-642,2789	-492,0804	-641,7235	-642,2770	-492,0083
	6-31G(d,p)	-492,7112	-492,0991	-641,7180	-642,3121	-492,1075	-641,7235	-642,3103	-492,0327
	6-31+G(d,p)	-492,7247	-492,1134	-641,7358	-642,3309	-492,1213	-641,7407	-642,2951	-492,0462
	6-311+G(d,p)	-492,8273	-492,2156	-641,8786	-642,4738	-492,2234	-641,8836	-642,4416	-492,1492
B3LYP	6-31G(d)	-495,6674	-495,0188	-645,3698	-645,9903	-495,0316	-645,3746	-645,9922	-494,9646
	6-31G(d,p)	-495,6927	-495,0427	-645,3936	-646,0193	-495,0554	-645,3985	-646,0214	-494,9864
	6-31+G(d,p)	-495,7174	-495,0685	-645,4253	-646,0537	-495,0807	-645,4294	-646,0251	-495,0094
	6-311+G(d,p)	-495,8335	-495,1844	-645,5820	-646,2116	-495,1961	-645,5862	-646,1846	-495,1260
MP2	6-31G(d,p)	-494,2311	-493,5828	-643,5569	-644,1889	-493,6314	-643,5643	-644,1923	-493,5419

Tabela 5.22 – Resultados para PAM: energias eletrônicas, calculadas somando-se a energia *single point*, obtida com diferentes modelos químicos à energia do ponto zero corrigida com o fator 0,9135, obtidas com o modelo HF/6-31G(d), para as estruturas de transição das reações 5.40, 5.42, 5.43, 5.45, 5.47, 5.48 e 5.50.

Modelo Químico		Energia (Hartrees)							
Nível Teoria	de	Basis Set	PAM1_	PAM2_	PAM3_	PAM1_	PAM1_	PAM2_	PAM2_
			Reação1 TS	Reação1 TS	Reação1 TS	Reação3 1 TS	Reação3 2	Reação3 1 TS	Reação3 2 TS
HF		6-31G(d)	-568,0185	-568,0219	-568,0121	-1134,3180	-1134,3073	-1134,3198	-1134,3255
		6-31G(d,p)	-568,0562	-568,0593	-568,0508	-1134,3912	-1134,3654	-1134,3784	-1134,3839
		6-31+G(d,p)	-568,0748	-568,0776	-568,0666	-1134,4206	-1134,3947	-1134,4083	-1134,4135
		6-311+G(d,p)	-568,1990	-568,2014	-568,1880	-1134,6657	-1134,6400	-1134,6532	-1134,6581
B3LYP		6-31G(d)	-571,3901	-571,3980	-571,3657	-1141,0249	-1141,0043	-1141,0157	-1141,0274
		6-31G(d,p)	-571,4237	-571,4314	-571,3994	-1141,0758	-1141,0559	-1141,0675	-1141,0793
		6-31+G(d,p)	-571,4587	-571,4657	-571,4294	-1141,1281	-1141,1077	-1141,1199	-1141,1308
		6-311+G(d,p)	-571,5976	-571,6044	-571,5657	-1141,4001	-1141,3801	-1141,3922	-1141,1028
MP2		6-31G(d,p)	-569,7537	-569,7598	-569,7326	-1137,7776	-1137,7610	-1137,7730	-1137,7848

Tabela 5.23 – Entalpias de reação para as reações 5.40 a 5.50.

ΔH_r^0 (kcal mol ⁻¹)												
Modelo Químico		Caminho 1					Caminho 2					Caminho 3
Nível de Teoria	Basis set	Reação 1 (5.40)	Reação 2 (5.41)	Reação 3_1 (5.42)	Reação 3_2 (5.43)	Reação 3_3 (5.44)	Reação 1 (5.45)	Reação 2 (5.46)	Reação 3_1 (5.47)	Reação 3_2 (5.48)	Reação 3_3 (5.49)	Reação 1 (5.50)
HF	6-31G(d)	-3,72	-52,80	13,28	8,57	52,54	-8,42	-68,86	35,08	30,38	74,34	36,87
	6-31G(d,p)	-7,19	-52,65	10,25	5,71	51,36	-11,73	-51,88	14,98	10,44	56,09	33,92
	6-31+G(d,p)	-9,31	-49,69	9,13	4,87	50,75	-13,57	-48,79	34,78	30,52	76,39	32,30
	6-311+G(d,p)	-9,52	-48,85	9,36	5,18	50,48	-13,69	-48,08	32,81	28,63	73,93	31,61
B3LYP	6-31G(d)	-15,57	-60,08	16,57	9,23	49,98	-22,91	-56,06	18,53	11,19	51,94	17,83
	6-31G(d,p)	-18,44	-60,00	14,16	6,93	48,97	-25,67	-56,16	16,08	8,85	50,89	16,36
	6-31+G(d,p)	-21,46	-58,18	11,79	4,82	48,35	-28,43	-54,08	32,47	25,51	69,03	15,69
	6-311+G(d,p)	-22,04	-55,96	11,22	4,56	47,26	-28,70	-52,23	30,91	24,25	66,95	13,99
MP2	6-31G(d,p)	-17,21	-53,77	9,25	4,23	34,33	-22,24	-26,20	11,85	6,82	36,92	7,86

Tabela 5.24– Energia livre de Gibbs para as reações 5.40 a 5.50.

ΔG_r^0 (kcal mol ⁻¹)												
Modelo Químico		Caminho 1					Caminho 2					Caminho 3
Nível de Teoria	Basis set	Reação 1 (5.40)	Reação 2 (5.41)	Reação 3_1 (5.42)	Reação 3_2 (5.43)	Reação 3_3 (5.44)	Reação 1 (5.45)	Reação 2 (5.46)	Reação 3_1 (5.47)	Reação 3_2 (5.48)	Reação 3_3 (5.49)	Reação 1 (5.50)
HF	6-31G(d)	-6,40	-46,80	12,69	8,63	53,38	-10,45	-62,26	33,68	29,62	74,37	35,62
	6-31G(d,p)	-9,87	-46,64	9,66	5,77	52,20	-13,76	-45,28	13,58	9,69	56,12	32,67
	6-31+G(d,p)	-11,99	-43,68	8,55	4,93	51,59	-15,61	-42,20	33,38	29,77	76,42	31,05
	6-311+G(d,p)	-12,20	-42,84	8,77	5,24	51,32	-15,73	-41,49	31,41	27,88	73,96	30,35
B3LYP	6-31G(d)	-18,26	-54,08	15,98	9,29	50,82	-24,95	-49,47	17,13	10,44	51,97	16,58
	6-31G(d,p)	-21,12	-54,00	13,57	6,99	49,81	-27,71	-49,56	14,68	8,10	50,92	15,11
	6-31+G(d,p)	-24,14	-52,18	11,20	4,88	49,19	-30,46	-47,48	31,07	24,75	69,06	14,43
	6-311+G(d,p)	-24,72	-49,95	10,64	4,62	48,10	-30,74	-45,64	29,51	23,50	66,98	12,74
MP2	6-31G(d,p)	-19,89	-47,77	8,67	4,29	35,17	-24,27	-22,28	10,45	6,07	36,96	6,61

Tabela 5.25 – Resultados para PAM: energias eletrônicas, calculadas somando-se a energia *single point*, obtidas com diferentes modelos químicos à energia do ponto zero corrigida com o fator 0,9135, obtidas com o modelo HF/6-31G(d), para a reação 5.51 de formação da acrilamida.

Modelo Químico		Energias (Hartrees)			
Nível de Teoria	Basis set	Acrilamida	PAM4_Radical	PAM3_Radical	TS
HF	6-31G(d)	-245,7422	-983,5968	-737,8302	-983,5527
	6-31G(d,p)	-245,7556	-983,6488	-737,8696	-983,6051
	6-31+G(d,p)	-245,7653	-983,6756	-737,8900	-983,6321
	6-311+G(d,p)	-245,8167	-983,8798	-738,0435	-983,8364
B3LYP	6-31G(d)	-247,2114	-989,4866	-742,2476	-989,4496
	6-31G(d,p)	-247,2232	-989,5327	-742,2825	-989,4959
	6-31+G(d,p)	-247,2389	-989,5808	-742,3193	-989,5446
	6-311+G(d,p)	-247,2980	-989,8113	-742,4924	-989,7756
MP2	6-31G(d)	-246,4506	-986,4674	-739,9749	-986,4085
	6-31G(d,p)	-246,5227	-986,6490	-740,1130	-986,5903
	6-31+G(d,p)	-246,5128	-986,7199	-740,1475	-986,6630

Tabela 5.26 – Entropias de reação para PAM,
calculadas com HF/6-31Gd(p).

	Reação	ΔS_r^0 (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)
Caminho 1	Reação 1 (5.40)	8,99
	Reação 2 (5.41)	-20,14
	Reação 3_1 (5.42)	1,97
	Reação 3_2 (5.43)	-0,20
	Reação 3_3 (5.44)	-2,82
Caminho 2	Reação 1 (5.45)	6,82
	Reação 2 (5.46)	-22,12
	Reação 3_1 (5.47)	4,69
	Reação 3_2 (5.48)	2,52
	Reação 3_3 (5.49)	-0,10
Caminho 3	Reação 1 (5.50)	4,20

Tabela 5.27 – Barreira de ativação para as reações 5.40, 5.42, 5.43, 5.45, 5.47, 5.48 e 5.50.

Barreira de Ativação (kcal mol ⁻¹)								
Modelo Químico		Caminho 1			Caminho 2			Caminho 3
Nível de Teoria	Basis Set	Reação 1 (5.40)	Reação 3_1 (5.42)	Reação 3_2 (5.43)	Reação 1 (5.45)	Reação 3_1 (5.47)	Reação 3_2 (5.48)	Reação 1 (5.50)
HF	6-31G(d)	23,87	34,86	41,53	21,77	54,15	50,59	31,69
	6-31G(d,p)	21,97	23,82	40,01	20,01	35,35	31,87	25,34
	6-31+G(d,p)	21,83	24,98	41,27	20,07	35,78	32,52	27,01
	6-311+G(d,p)	21,76	25,30	41,39	20,21	36,22	33,13	28,62
B3LYP	6-31G(d)	-5,13	7,72	20,64	-10,04	16,51	9,13	10,25
	6-31G(d,p)	-7,09	6,68	19,04	-11,90	14,88	7,47	8,13
	6-31+G(d,p)	-6,90	9,19	21,94	-11,33	16,85	10,02	11,44
	6-311+G(d,p)	-6,52	9,63	22,20	-10,75	17,25	10,59	13,52
MP2	6-31G(d,p)	0,58	6,53	16,98	-3,23	14,03	6,67	13,84

Tabela 5.28 – Resultados para a Reação 1 do Caminho 1 (5.40).

Modelo Químico		Caminho 1 - Reação 1 (5.40)			
		$\Delta^\ddagger S^0$ -28,13 (cal K ⁻¹ mol ⁻¹); A 1,20×10 ⁷ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)			
Nível de Teoria	Basis set	$\Delta^\ddagger G^0$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta^\ddagger H^0$ (kcal mol ⁻¹)	Ea (kcal mol ⁻¹)	k ₁ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
HF	6-31G(d)	30,02	21,63	22,22	6,15×10 ⁻¹⁰
	6-31G(d,p)	28,11	19,73	20,32	1,52×10 ⁻⁰⁸
	6-31+G(d,p)	27,98	19,60	20,19	1,91×10 ⁻⁰⁸
	6-311+G(d,p)	27,91	19,52	20,11	2,16×10 ⁻⁰⁸
B3LYP	6-31G(d)	1,02	-7,36	-6,77	1,11×10 ⁺¹²
	6-31G(d,p)	-0,94	-9,33	-8,74	3,06×10 ⁺¹³
	6-31+G(d,p)	-0,75	-9,13	-8,54	2,19×10 ⁺¹³
	6-311+G(d,p)	-0,37	-8,75	-8,16	1,15×10 ⁺¹³
MP2	6-31G(d,p)	6,73	-1,65	-1,06	7,21×10 ⁺⁰⁷

Tabela 5.29 - Resultados para a Reação 3_1 do Caminho 1 (5.42).

Modelo Químico		Caminho 1 - Reação 3_1 (5.42)			
		$\Delta^\ddagger S^0$ -44,66 (cal K ⁻¹ mol ⁻¹); A 2,92×10 ³ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)			
Nível de Teoria	Basis set	$\Delta^\ddagger G^0$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta^\ddagger H^0$ (kcal mol ⁻¹)	Ea (kcal mol ⁻¹)	k ₁₁ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
HF	6-31G(d)	45,57	32,25	32,85	2,44×10 ⁻²¹
	6-31G(d,p)	34,52	21,21	21,80	3,06×10 ⁻¹³
	6-31+G(d,p)	35,69	22,37	22,97	4,27×10 ⁻¹⁴
	6-311+G(d,p)	36,00	22,69	23,28	2,52×10 ⁻¹⁴
B3LYP	6-31G(d)	18,43	5,11	5,70	1,93×10 ⁻⁰¹
	6-31G(d,p)	17,38	4,07	4,66	1,12×10 ⁰
	6-31+G(d,p)	19,90	6,58	7,17	1,61×10 ⁻⁰²
	6-311+G(d,p)	20,33	7,02	7,61	7,70×10 ⁻⁰³
MP2	6-31G(d,p)	17,24	3,92	4,51	1,43×10 ⁰

Tabela 5.30 - Resultados para a Reação 3_2 do Caminho 1 (5.43).

Modelo Químico		Caminho 1 - Reação 3_2 (5.43)			
		$\Delta^\ddagger S^0$ -45,12 (cal K ⁻¹ mol ⁻¹); A 2,32×10 ³ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)			
Nível de Teoria	Basis set	$\Delta^\ddagger G^0$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta^\ddagger H^0$ (kcal mol ⁻¹)	Ea (kcal mol ⁻¹)	k ₁₂ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
HF	6-31G(d)	52,30	38,85	39,44	2,82×10 ⁻²⁶
	6-31G(d,p)	50,78	37,22	37,92	3,67×10 ⁻²⁵
	6-31+G(d,p)	52,04	38,59	39,18	4,38×10 ⁻²⁶
	6-311+G(d,p)	52,16	38,71	39,30	3,60×10 ⁻²⁶
B3LYP	6-31G(d)	31,41	17,96	18,55	5,83×10 ⁻¹¹
	6-31G(d,p)	29,82	19,36	19,96	8,59×10 ⁻¹⁰
	6-31+G(d,p)	32,71	19,26	19,85	6,50×10 ⁻¹²
	6-311+G(d,p)	32,97	19,52	20,11	4,18×10 ⁻¹¹
MP2	6-31G(d,p)	27,75	14,30	14,89	2,82×10 ⁻⁰⁸

Tabela 5.31 – Resultados para a Reação 1 do Caminho 2 (5.45).

Modelo Químico		Caminho 2 –Reação 1 (5.45)			
		$\Delta^\ddagger S^0$ -29,99 (cal K ⁻¹ mol ⁻¹); A 4,70×10 ⁶ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)			
Nível de Teoria	Basis set	$\Delta^\ddagger G^0$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta^\ddagger H^0$ (kcal mol ⁻¹)	Ea (kcal mol ⁻¹)	k ₂ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
HF	6-31G(d)	28,75	19,81	20,40	5,20×10 ⁻⁰⁹
	6-31G(d,p)	26,99	18,05	18,64	1,02×10 ⁻⁰⁷
	6-31+G(d,p)	27,06	18,12	18,71	9,07×10 ⁻⁰⁸
	6-311+G(d,p)	27,19	18,25	18,84	7,23×10 ⁻⁰⁸
B3LYP	6-31G(d)	-3,06	-12,00	-11,41	1,08×10 ⁺¹⁵
	6-31G(d,p)	-4,92	-13,86	-13,27	2,50×10 ⁺¹⁶
	6-31+G(d,p)	-4,35	-13,29	-12,70	9,59×10 ⁺¹⁵
	6-311+G(d,p)	-3,77	-12,71	-12,12	3,59×10 ⁺¹⁵
MP2	6-31G(d,p)	3,75	5,19	4,60	1,11×10 ⁺¹⁰

Tabela 5.32 – Resultados para a Reação 3_1 do Caminho 2 (5.47).

Modelo Químico		Caminho 2 - Reação 3_1 (5.47)			
		$\Delta^\ddagger S^0$ -42,06 (cal K ⁻¹ mol ⁻¹); A 1,09×10 ⁴ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)			
Nível de Teoria	Basis set	$\Delta^\ddagger G^0$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta^\ddagger H^0$ (kcal mol ⁻¹)	Ea (kcal mol ⁻¹)	k ₂₁ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
HF	6-31G(d)	64,20	51,66	52,25	5,40×10 ⁻³⁵
	6-31G(d,p)	45,40	32,86	33,45	3,26×10 ⁻²¹
	6-31+G(d,p)	45,82	33,28	33,88	1,59×10 ⁻²¹
	6-311+G(d,p)	46,26	33,72	34,31	7,59×10 ⁻²²
B3LYP	6-31G(d)	26,56	14,02	14,61	2,12×10 ⁻⁰⁷
	6-31G(d,p)	24,92	12,38	12,98	3,33×10 ⁻⁰⁶
	6-31+G(d,p)	26,89	14,35	14,94	1,20×10 ⁻⁰⁷
	6-311+G(d,p)	27,30	14,76	15,35	6,06×10 ⁻⁰⁸
MP2	6-31G(d,p)	24,07	11,53	12,13	1,40×10 ⁻⁰⁵

Tabela 5.33 – Resultados para a Reação 3_2 do Caminho 2 (5.48).

Modelo Químico		Caminho 2 - Reação 3_2 (5.48)			
		$\Delta^\ddagger S^0$ -46,34 (cal K ⁻¹ mol ⁻¹); A 1,26×10 ³ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)			
Nível de Teoria	Basis set	$\Delta^\ddagger G^0$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta^\ddagger H^0$ (kcal mol ⁻¹)	Ea (kcal mol ⁻¹)	k ₂₂ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
HF	6-31G(d)	62,09	48,27	48,86	1,90×10 ⁻³³
	6-31G(d,p)	43,37	29,55	30,14	1,00×10 ⁻¹⁹
	6-31+G(d,p)	44,02	30,21	30,80	3,32×10 ⁻²⁰
	6-311+G(d,p)	44,63	30,81	31,41	1,19×10 ⁻²⁰
B3LYP	6-31G(d)	20,63	6,81	7,41	4,67×10 ⁻⁰³
	6-31G(d,p)	18,97	5,15	5,74	7,77×10 ⁻⁰²
	6-31+G(d,p)	21,52	7,71	8,30	1,04×10 ⁻⁰³
	6-311+G(d,p)	22,09	8,27	8,87	3,98×10 ⁻⁰⁴
MP2	6-31G(d,p)	18,19	4,35	4,95	2,98×10 ⁻⁰¹

Tabela 5.34 – Resultados para a Reação 1 do caminho 3 (5.50).

Modelo Químico		Caminho 3 - Reação 1 (5.50)			
		$\Delta^\ddagger S^0$ -34,83 (cal K ⁻¹ mol ⁻¹); A 4,11×10 ⁵ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)			
Nível de Teoria	Basis set	$\Delta^\ddagger G^0$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta^\ddagger H^0$ (kcal mol ⁻¹)	Ea (kcal mol ⁻¹)	k₃ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
HF	6-31G(d)	37,16	26,78	27,37	3,54×10 ⁻¹⁵
	6-31G(d,p)	34,61	24,23	24,82	2,63×10 ⁻¹³
	6-31+G(d,p)	36,28	25,89	26,48	1,58×10 ⁻¹⁴
	6-311+G(d,p)	37,89	27,50	28,09	1,04×10 ⁻¹⁵
B3LYP	6-31G(d)	19,51	9,13	9,72	3,07×10 ⁻⁰²
	6-31G(d,p)	17,39	7,01	7,60	1,10×10 ⁻⁰⁰
	6-31+G(d,p)	20,71	10,32	10,91	4,11×10 ⁻⁰³
	6-311+G(d,p)	22,79	12,40	12,99	1,23×10 ⁻⁰⁴
MP2	6-31G(d,p)	23,11	12,72	13,31	7,15×10 ⁻⁰⁵

Tabela 5.35 – Resultados para a reação 5.51 de formação da acrilamida.

Modelo Químico		ΔS_r^0 43,26 (cal K ⁻¹ mol ⁻¹) $\Delta^\ddagger S^0$ -1,18 (cal K ⁻¹ mol ⁻¹) A 9,31×10 ¹² (s ⁻¹)						
Nível de Teoria	Basis set	ΔH_r^0 (kcal mol ⁻¹)	ΔG_r^0 (kcal mol ⁻¹)	Barreira (kcal mol ⁻¹)	$\Delta^\ddagger G^0$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta^\ddagger H^0$ (kcal mol ⁻¹)	Ea (kcal mol ⁻¹)	k ₄ (s ⁻¹)
HF	6-31G(d)	12,52	-0,38	27,66	25,94	25,58	26,18	6,02×10 ⁻⁰⁷
	6-31G(d,p)	11,99	-0,91	27,43	25,71	25,36	25,95	8,85×10 ⁻⁰⁷
	6-31+G(d,p)	9,84	-3,06	27,27	25,55	25,19	25,79	1,16×10 ⁻⁰⁶
	6-311+G(d,p)	9,49	-3,41	27,27	25,54	25,19	25,78	1,17×10 ⁻⁰⁶
B3LYP	6-31G(d)	14,46	1,57	23,23	21,51	21,15	21,75	1,07×10 ⁻⁰³
	6-31G(d,p)	14,13	1,23	23,08	21,36	21,01	21,60	1,37×10 ⁻⁰³
	6-31+G(d,p)	11,33	-1,57	22,69	20,96	20,61	21,20	2,68×10 ⁻⁰³
	6-311+G(d,p)	10,32	-2,58	22,40	20,67	20,32	20,91	4,37×10 ⁻⁰³
MP2	6-31G(d)	23,45	10,55	36,92	35,20	34,84	35,44	9,82×10 ⁻¹³
	6-31G(d,p)	23,59	10,70	36,80	35,07	34,72	35,31	1,21×10 ⁻¹³
	6-31G+(d,p)	34,57	21,67	35,72	33,99	33,64	34,23	7,49×10 ⁻¹³

5.8 Discussões para Poliacrilamida

Os cálculos para PAM seguiram os mesmos procedimentos descritos na secção 5.4 para PEG. Assim, não foram considerados efeitos do solvente, a otimização foi feita com o modelo HF/6-31G(d) com o critério *opt=tight*, a estrutura de transição foi verificada com cálculo IRC e todas as estruturas foram submetidas a cálculos de energia *single point* com modelos químicos mais complexos.

As tabelas 5.17 a 5.19 mostram as frequências vibracionais obtidas para as estruturas otimizadas com o modelo HF/6-31G(d) corrigidas com o fator 0,8929, para as reações 5.40 a 5.51. Como observado no caso do PEG, há frequências muito baixas, 23 e 21 cm^{-1} , para os radicais PAM_alquilperoxila 1 e 2, respectivamente. Estas frequências não foram tratadas como rotações internas, provocadas pelo grande tamanho da molécula, portanto deve-se considerar este fato como possível fonte de erros no cálculo da constante de reação.

As Figuras 5.23, 5.24 e 5.25 mostram as estruturas de transição para as reações de abstração de hidrogênio pelo radical hidroxila: reações 5.40, 5.45 e 5.50, respectivamente. O deslocamento do átomo de hidrogênio em direção ao radical hidroxila corresponde à coordenada de reação referente às frequências imaginárias 2857i e 2769i para as reações 1 dos caminhos 1 e 2, reações 5.40 e 5.45. A estrutura de transição da reação 1 do caminho 3 foi a mais difícil de ser calculada, mesmo após os cálculos *opt=QST3* seguida de *opt=TS*. Obteve-se uma estrutura em que além da abstração do hidrogênio do grupo amida, átomo H22, Figura 5.25, há uma ligação entre o oxigênio do grupo amida O7 e o átomo de hidrogênio do radical hidroxila H23. A frequência imaginária de 1151 cm^{-1} corresponde a um deslocamento grande do átomo de hidrogênio do grupo amida (H22) em direção ao oxigênio do radical hidroxila (O24) e também a um pequeno movimento do hidrogênio H23 em direção ao O24. O cálculo IRC mostrou como produto uma estrutura parecida com a Figura 5.24, com a formação de uma ligação O7-H23 e a abstração do hidrogênio do grupo amida (ligação H22-O24). O reagente obtido no cálculo IRC mostra o H22 ainda unido ao átomo de nitrogênio do grupo amida, mas o H23 já desligado O24.

Os cálculos de energia, Tabelas 5.21 e 5.22 mostram o mesmo comportamento, já discutido para PEG, de diminuição da energia com o aumento do *basis set*, para um mesmo nível de teoria. Outra característica em comum é a diferença da energia calculada com o método de Hartree-Fock e com o método da Teoria do Funcional de Densidade, B3LYP, que, por considerar o efeito da correlação eletrônica, apresenta valores de energia menores. A teoria de Möller-Plesset de segunda ordem (MP2) apresenta valores intermediários.

Para as reações de abstração de hidrogênio pelo radical hidroxila, reações 5.40 e 5.45, os valores da entalpia e energia livre de Gibbs de reação, Tabelas 5.23 e 5.24, são negativos para ambas as reações e semelhantes aos resultados da reação 5.1 de abstração de hidrogênio do dietilenoglicol pelo radical hidroxila. Estas reações também apresentam $\Delta H_r^0 < 0$, $\Delta G_r^0 < 0$ e $\Delta S_r^0 > 0$ (Tabela 5.26), sendo favoráveis aos produtos, como a reação 5.1 para o dietilenoglicol. Os resultados da barreira de ativação, Tabela 5.27, também apresentam uma inversão de sinal quando se muda do nível de teoria Hartree-Fock para B3LYP, apresentando valor positivo de 0,58 kcal mol⁻¹ apenas para o caminho 1, reação 5.40, com o modelo MP2/6-31G(d,P)//HF/6-31G(d). Os resultados cinéticos para as reações 5.40 e 5.45, Tabelas 5.28 e 5.31, também apresentam inversão de sinal para os valores de $\Delta^\ddagger H^0$, $\Delta^\ddagger G^0$ e E_a , quando se muda de modelo HF para B3LYP, com exceção do valor de $\Delta^\ddagger G^0$ para MP2/6-31G(d,p), que é positivo para ambas as reações. Com relação a constante de velocidade de reação os resultados obtidos com MP2/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d), foram $k_1 = 7,21 \times 10^{+07}$ e $k_2 = 1,11 \times 10^{+10}$ L mol⁻¹ s⁻¹, para as reações 5.40 e 5.45, respectivamente. Na reação 5.45 o hidrogênio abstraído é terciário e, portanto apresenta uma menor energia de ligação com o carbono e uma constante de velocidade de reação maior que para a reação 5.40, na qual o hidrogênio a ser retirado é secundário. Entretanto, a falta de dados experimentais não permite avaliar se a diferença de entre k_1 e k_2 ($k_2 = 152,6 k_1$) representa a realidade.

Para o caminho 3, correspondente à abstração de hidrogênio do grupo amida, reação 5.50, todos os resultados: ΔH_r^0 , ΔG_r^0 e ΔS_r^0 , Tabelas 5.23, 5.24 e 5.26; barreira de ativação, Tabela 5.27 e os cálculos cinéticos, Tabela 5.34, são completamente diferentes daqueles obtidos para as reações 5.40 e 5.45. A reação 5.50 é endotérmica e apresenta barreiras de ativação sempre positivas para todos os

modelos químicos estudados. Os resultados de $\Delta^\ddagger H^0$, $\Delta^\ddagger G^0$ e E_a não apresentam inversão de sinal e a constante de reação $k_3=7,15\times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para o modelo MP2/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d) indica que esta reação é mais lenta que as reações de abstração de hidrogênio pelo radical hidroperoxila para o dietilenoglicol (reação 5.3 e 5.7). Entretanto, os resultados do cálculo IRC deixam dúvidas se a estrutura de transição encontrada para esta reação de fato une reagentes a produtos.

As reações 5.42, 5.43, 5.47 e 5.48 de abstração de hidrogênio da 2-metil pentanodiamida pelos radicais PAM_alquilperoxila 1 e 2 são as etapas mais lentas do processo oxidativo. Suas estruturas de transição são mostradas nas Figuras 5.26 a 5.29. Para todas as estruturas o deslocamento do átomo de hidrogênio em direção ao radical hidroxila corresponde à coordenada de reação referente às frequências imaginárias 2987*i*, 3099*i*, 3111*i* e 3085*i*, mostradas na Tabela 5.18.

As energias eletrônicas para os reagentes e produtos e para as estruturas de transição das reações 5.42, 5.43, 5.47 e 5.48 são apresentadas nas Tabelas 5.21 e 5.22. A Figura 5.34 mostra a diferença de energia entre as estruturas de transição das reações 5.42 e 5.43, para o caminho 1, das reações 5.47 e 5.48 para o caminho 2.

Figura 5.34 – Diferenças de energia eletrônica entre as estruturas de transição:

■ PAM1: Reação3_1_TS (reação 5.42) – Reação3_2_TS (5.43)

■ PAM2: Reação3_1_TS (reação 5.47) – Reação3_2_TS (5.48).

As reações 5.42 e 5.47 correspondem a abstrações de um hidrogênio secundário e as reações 5.43 e 5.48 a abstrações de um hidrogênio terciário. Portanto seria esperado que a diferença de energia entre as estruturas de transição destas reações fossem ambas positivas, com as estruturas das reações mais “fáceis” de acontecer (5.47 e 5.48) com energia menor. Entretanto como pode ser visto na Figura 5.34 a diferença de energia para o caminho 1 é negativa, aproximadamente 12 kcal mol⁻¹ para o método Hartree-Fock.

A análise de $\Delta H_r^0 > 0$ (Tabela 5.23), $\Delta G_r^0 > 0$ (Tabela 5.24) e $\Delta S_r^0 < 0$ (Tabela 5.26) para a reação 5.43 indica que esta reação não é favorável aos produtos, já para as reações 5.42, 5.47 e 5.48 ΔS_r^0 é maior que zero e elas podem ser favoráveis aos produtos dependendo da magnitude de ΔH_r^0 e ΔG_r^0 . A barreira de ativação para estas reações também segue a tendência da energia eletrônica, obtendo-se barreiras menores para a reação 5.42, se comparada a 5.43 e maiores para a 5.47 comparando-se com a 5.48 (Tabela 5.27). Outra comparação que pode ser feita em termos de barreiras de ativação é que se espera que o radical alquilperoxila secundário, que participa do caminho 1, seja mais reativo que o terciário, que participa do caminho 2, tendo barreiras de energia menores, o que só é observado para as reações 3_1, 5.42 e 5.47.

Os resultados cinéticos para as reações 5.42 e 5.43, Tabelas 5.29 e 5.30, mostram valores próximos para $\Delta^\ddagger S^0$ e para o fator pré-exponencial **A**, porém os valores de $\Delta^\ddagger H^0$, $\Delta^\ddagger G^0$ e energia de ativação, *E_a*, são sempre menores para a reação 5.42. Como resultado a constante de velocidade da reação 5.42 é 10⁸ vezes maior (**k**₁₁=5,60 L mol⁻¹ s⁻¹) que a constante de velocidade da reação 5.43 (**k**₁₂=2,82×10⁻⁰⁸ L mol⁻¹ s⁻¹). Para as reações do caminho 2, 5.47 e 5.48, os resultados cinéticos para a abstração do hidrogênio secundário são sempre maiores (tabela 5.32) que os para a abstração do carbono terciário (tabela 5.33). Assim a constante de velocidade para a reação 5.47 foi bem menor (**k**₂₁=1,40×10⁻⁰⁵ L mol⁻¹ s⁻¹) que a constante de velocidade da reação 5.48 (**k**₂₂=2,98×10⁻⁰¹ L mol⁻¹ s⁻¹).

Os resultados para o caminho 1 indicam que a abstração de hidrogênio secundário pelo radical PAM_alquilperoxila 1 (reação 5.42) é mais favorecida que a abstração do hidrogênio terciário (reação 5.43). Embora este resultado não seja

esperado é difícil procurar sua causa sem uma análise de impedimento estérico, já que os reagentes de todas estas reações possuem grupos laterais. Outra fonte de erro é a presença de frequências muito baixas, que não foram tratadas como rotações internas.

As reações 5.41 e 5.42, entre os radicais PAM_alquila 1 e 2 e o oxigênio formando os radicais PAM_alquilperoxila 1 e 2, têm resultados semelhantes às reações equivalentes para o dietilenoglicol, 5.2 e 5.6. Para estas reações ΔH_r^0 (Tabela 5.23), ΔG_r^0 (Tabela 5.24) e ΔS_r^0 (Tabela 5.26), apresentam valores menores que zero. Neste caso não foram feitas tentativas de cálculo das estruturas de transição, pela metodologia proposta.

As reações 5.44 e 5.49, de abstração do hidrogênio do grupo amida pelos radicais alquilperoxila, para os caminhos 1 e 2, não são favoráveis aos produtos, pela análise de $\Delta H_r^0 > 0$, $\Delta G_r^0 > 0$ e $\Delta S_r^0 < 0$. Inúmeras tentativas de encontrar suas estruturas de transição, empregando-se a mesma metodologia utilizada nas demais reações, resultaram em falhas no cálculo *opt=QST3* ou *opt=TS*, encontrando-se mais de uma frequência negativa. Conclui-se que muito provavelmente estas reações não ocorrem ou o mecanismo de abstração direta, da forma como foi modelado, não acontece para estes casos.

A Figura 5.35 mostra a estrutura da acrilamida com os comprimentos de ligação entre os átomos e a Tabela 5.36 apresenta os valores correspondentes das mesmas ligações na estrutura de transição (Figura 5.33) e no radical PAM4_alquila (Figura 5.31).

Figura 5.35 – Geometria da acrilamida com os valores de comprimento de ligação.

Tabela 5.36 – Comprimentos de ligação para a acrilamida e as distâncias correspondentes na estrutura de transição e no reagente PAM4_Radical.

Distâncias (Angstroms)	PAM4_Radical	Estrutura de Transição	Acrilamida
C1-C2	1,51095	1,39365	1,31840
C2-C3	1,52917	1,49327	1,49408
C3-N4	1,34723	1,35080	1,35544
C3-O7	1,20307	1,20510	1,20001
C1-H8	1,07418	1,07294	1,07399
C1-H9	1,07431	1,07400	1,07683
C2-H10	1,09211	1,07665	1,07693
N4-H5	0,99302	0,99309	0,99266
N4-H6	0,99542	0,99546	0,99494

Os parâmetros geométricos na Tabela 1 mostram a aproximação dos átomos C1 e C2 na estrutura de transição, para a formação da dupla ligação da acrilamida. Também se pode observar na estrutura de transição a aproximação dos átomos C2 e C3 e o afastamento de C3 e N4 e entre C3 e O7, aproximando estes valores dos parâmetros da acrilamida.

As frequências vibracionais para os reagentes e produtos da reação 5.51 são apresentadas na Tabela 5.19. Observa-se o grande número de baixas frequências que correspondem a movimentos de rotação da molécula, principalmente para PAM4_radical e para a estrutura de transição. A frequência negativa de 410 cm^{-1} corresponde ao afastamento dos carbonos C2 e C3 da Figura 5.33. Apesar de representar a quebra da ligação desejada seu baixo valor, se comparado às frequências imaginárias para a abstração de hidrogênio, da grandeza de 2900 cm^{-1} , e a falta de dados para comparação não permitem avaliar este resultado.

Os resultados cinéticos apresentados na Tabela 5.35 apresentam todos os valores para o nível de teoria Möller Plesset (MP2) maiores que os resultados obtidos com Hartree-Fock: ΔH_r^0 , ΔG_r^0 , barreira de ativação, $\Delta^\ddagger H^0$, $\Delta^\ddagger G^0$ e energia de ativação (E_a). Além disso, o fator pré-exponencial $A=9,31 \times 10^{12}\text{ (s}^{-1}\text{)}$ foi ainda maior

que os obtidos para a abstração de hidrogênio pelo radical hidroxila. O motivo deste alto valor de A é o baixo valor de $\Delta^\ddagger S^0$ devido á proximidade dos valores de Hcorr e Gcorr para PAM4_Radical e TS_Acrilamida, mostrados na Tabela 5.20 (Hcorr: 0,3614 e 0,3581 e Gcorr: 0,2815 e 0,2787 Hartrees, respectivamente). Como $\Delta^\ddagger S^0$ é calculado de acordo com a equação:

$$\Delta^\ddagger S^0 = \frac{\Delta^\ddagger H^0 - \Delta^\ddagger G^0}{T} \quad \text{E11}$$

Em que:

$$\Delta^\ddagger H^0 = (\epsilon_0 + \text{Hcorr})_{\text{TS}} - (\epsilon_0 + \text{Hcorr})_{\text{Reagente}}$$

$$\Delta^\ddagger G^0 = (\epsilon_0 + \text{Gcorr})_{\text{TS}} - (\epsilon_0 + \text{Gcorr})_{\text{Reagente}}$$

Substituindo na equação E11:

$$\Delta^\ddagger S^0 = \frac{(\text{Hcorr}_{\text{TS}} - \text{Hcorr}_{\text{Reag}}) - (\text{Gcorr}_{\text{TS}} - \text{Gcorr}_{\text{Reag}})}{T}$$

Devido à proximidade entre os valores de Hcorr para os reagentes e a estrutura de transição, o mesmo acontecendo para Gcorr, o valor de $\Delta^\ddagger S^0$ calculado foi muito baixo: $-1,18 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Considerando a constante de velocidade “correta” aquela obtida pelo nível de teoria MP2, como no caso das reações de abstração anteriores, ela será da ordem de 10^{-13} s^{-1} , não considerando a variação do *basis set*. Embora não haja dados para comparação, esperava-se que esta reação tivesse uma constante de velocidade de muito baixa, já que a acrilamida não foi detectada experimentalmente, com um limite de detecção de 50 ppb.

5.9 Conclusões da Modelagem Molecular

Os resultados das constantes de velocidades obtidas na modelagem molecular do dietilenoglicol e da 2-metil pentanodiamida, bem como da reação de formação de acrilamida são apresentados na Tabela 5.37.

Tabela 5.37 – Constantes de velocidades de reação calculadas com o modelo MP2/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d).

$\text{PH} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{P}\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$k \text{ (L s mol}^{-1}\text{)}$
Reação 5.1	$3,14 \times 10^{+08}$
Reação 5.40	$7,21 \times 10^{+07}$
Reação 5.45	$1,11 \times 10^{+10}$
Reação 5.50	$7,15 \times 10^{-05}$
$\text{POO}\bullet + \text{PH} \rightarrow \text{P}\bullet + \text{POOH}$	$k \text{ (L s mol}^{-1}\text{)}$
Reação 5.3	$1,55 \times 10^{-03}$
Reação 5.7	$2,74 \times 10^0$
Reação 5.42	$1,43 \times 10^0$
Reação 5.43	$2,82 \times 10^{-08}$
Reação 5.47	$1,40 \times 10^{-05}$
Reação 5.48	$2,98 \times 10^{-01}$
Formação de acrilamida	$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$
Reação 5.51	$1,21 \times 10^{-13}$

As reações de abstração de hidrogênio pelo radical hidroxila apresentam valores de k da mesma ordem de grandeza das constantes de velocidade para reações de $\bullet\text{OH}$ apresentada por Buxton et al. (1998) e também com aquelas calculadas por Lichtin (1971), com exceção da reação 5.50. Segundo Gröllman e Schnabel (1982) a razão da reatividade dos três sítios de ataque para a abstração de hidrogênio pelo radical hidroxila, Figura 2.2, é de 1:2:8. Calculando a razão entre os k obtidos para

as reações 5.50, 5.40 e 5.45, que representam o ataque a estes respectivos locais da molécula, a razão encontrada foi $1:1 \times 10^{12}:1,5 \times 10^{14}$.

Para as reações de abstração de hidrogênio pelos radicais alquilperoxila, representados por $\text{POO}^\bullet$ na Tabela 5.37, a reação 5.43 apresentou o valor de k inesperadamente baixo. Como se tratava de um radical alquilperoxila secundário, abstraindo um hidrogênio terciário o valor de k deveria ser maior que o da reação 5.42 na qual o hidrogênio abstraído é secundário.

A principal dificuldade com as simulações realizadas foi o tamanho das estruturas modeladas. Tal fato impede o uso de modelos químicos mais sofisticados para otimização e cálculos dos parâmetros termoquímicos para reagentes e produtos e principalmente a busca da estrutura de transição. Neste trabalho todas as otimizações e cálculos de frequência foram realizados com o modelo HF/6-31G(d). Segundo Heuts et al. (1995) e Huang et al. (1998) são necessários modelos químicos mais sofisticados (por exemplo, QCISD/6-311g(d,p)) para obterem-se energias de ativação razoáveis. Outra possível fonte de erros foi o não tratamento das rotações internas caracterizadas pelas baixas frequências que afetam o cálculo de $\Delta^\ddagger S^0$ e conseqüentemente do fator pré-exponencial (Van Sreybroeck et al., 2001 e Van Sreybroeck e Waroquier, 2002).

Apesar destas possíveis fontes de erros a proposta inicial de estudar as principais reações envolvidas no processo oxidativo de polietilenoglicol e poliacrilamida foi cumprida satisfatoriamente. Foram otimizadas 10 estruturas para o dietilenoglicol, 18 para a 2 metil pentanodiamida e foram encontradas 11 estruturas de transição. Foi confirmada a presença de sítios preferenciais de ataque para a poliacrilamida, a baixa constante de velocidade para a etapa mais lenta do processo oxidativo, constantes de velocidade coerentes para as reações de abstração de hidrogênio pelos radicais hidroxila e a baixa constante de velocidade para a reação proposta por Smith et al. (1997) para a formação da acrilamida.

Um exemplo do tempo computacional utilizado nos cálculos da estrutura de transição e nos cálculos de energia para a reação 5.42 é dado na Tabela 5.38. Estes valores são apenas para dar uma noção do tempo necessário, já que havia mais de um trabalho sendo processado ao mesmo tempo “dividindo” memória e espaço em disco. A única exceção é para o cálculo de energia com MP2 para o qual foi especificado

1GB de memória e 19 GB de espaço em disco. Não foram mostrados os tempos utilizados na otimização, cálculos de frequência e energia de reagentes e produtos e também a busca da estrutura de transição seguindo o caminho de reação porque tais cálculos foram feitos em outros sistemas.

Tabela 5.38 – Tempo de processamento para a Reação 5.42. Cluster Beowulf, 4GB de memória e 23 GB de disco.

	dias	horas	minutos	segundos
Opt (QST3)	11	16	22	19,0
Opt (tight, TS)	2	15	52	4,6
Frequência para TS	2	21	35	20,5
IRC	3	23	24	11,6
Energia para a Estrutura de Transição				
HF/6-31G(d,p)		1	16	47,4
HF/6-31+G(d,p)		8	7	26,5
HF/6-311+G(d,p)		15	24	28,3
B3LYP/6-31G(d)		1	26	5,8
B3LYP/6-31G(d,p)		2	9	26,7
B3LYP/6-31+G(d,p)		9	17	31,6
B3LYP/6-311+G(d,p)		15	24	28,3
^a MP2/6-31G(d,p)		12	24	21,2

^a Para o cálculo MP2 foi especificado 1 GM de memória e 19 GB de disco.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho mostra a viabilidade da aplicação dos processos oxidativos avançados foto-Fenton e UV/H₂O₂ para o tratamento de efluentes industriais aquosos contendo PEG, PAM e PVP. A análise estatística indica que os níveis das variáveis [Fe(II)] e [H₂O₂] podem ser reduzidos para PAM e PVP. Além disso, o estudo do processo UV/H₂O₂ utilizando temperaturas menores, 30 e 40 °C, seria bastante interessante, pois eliminaria a necessidade da utilização de ferro.

A análise de intermediários para o PEG mostrou a formação de ácidos orgânicos que são recalcitrantes e permanecem no meio reacional, principalmente o ácido acético. Porém, podem-se empregar os processos estudados como pré-tratamento apenas para quebrar o polímero e integrá-los a um processo convencional, para tratar os intermediários. A análise de intermediários para PAM não identificou a formação de acrilamida com concentrações acima de 50 ppb. O limite de emissão de acrilamida estabelecido pelo CONAMA é de 0,5 ppb, o que indica a necessidade de empregar um método mais preciso para eliminar a hipótese de formação desse composto.

Para a identificação de mais intermediários e diminuição do limite de detecção da acrilamida, é necessário o uso de técnicas de análises mais específicas, o que pode envolver um pré-tratamento das amostras por liofilização para eliminar a água, por exemplo, o que possibilitaria análises de infravermelho (FTIR).

O diferente comportamento das curvas de GPC para os processos foto-Fenton e UV/H₂O₂, indicando a recombinação de macro-radicaís e a formação de um composto não-identificado, nas análises de HPLC para o processo UV/H₂O₂, mostra diferenças nos mecanismos destes processos. A presença de ferro no processo foto-Fenton pode gerar um caminho adicional, por exemplo, promovendo a formação de ferrioxalato.

A modelagem molecular confirma que a reação de abstração de hidrogênio de uma cadeia polimérica pelos radicais alquilperoxila é de fato a etapa mais lenta do processo oxidativo para PEG e PAM. Para PAM os resultados da modelagem mostram que o ataque dos radicais hidroxila acontece preferencialmente no hidrogênio ligado ao carbono terciário e que a abstração de hidrogênio do grupo

lateral amida parece pouco viável, ou acontece por outro mecanismo. A reação de formação da acrilamida de acordo com o mecanismo proposto também apresentou uma constante cinética muito baixa, o que está de acordo com os resultados experimentais, já que não foi detectada acrilamida como produto da degradação de poliacrilamida pelos processos foto-Fenton e UV/H₂O₂.

Muitas outras reações importantes envolvidas nos processos oxidativos poderiam ter sido modeladas. Por exemplo, para o processo foto-Fenton seria interessante acrescentar as reações de formação de complexos dos polímeros e radicais poliméricos com o ferro, assim como a recombinação de radicais que foi observada experimentalmente por análises de GPC, e as reações intramoleculares, apontadas por Mantzavinos et al. (1996), como uma das possíveis vias de propagação dos radicais alquilperoxila na etapa de propagação da cadeia oxidativa.

Embora não tenha sido possível modelar todas as reações de importância no processo, o presente estudo indica que é possível, com a combinação de técnicas experimentais e de modelagem molecular, obter uma série de informações valiosas para entendimento do processo e dos caminhos possíveis na oxidação dos polímeros considerados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A. Kinetics and Mechanisms of Polyethylene Glycol Fragmentation by Ozone in Aqueous Solution. **Wat. Res.** v.30, No 12, p. 2955-2960, 1996.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; SANCHIRICO, R. Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Oil-Contaminated Wastewaters. **Wat. Res.** v.34, p.620, 2000.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R. Oxidation of Benzothiazole, 2-Mercaptobenzothiazole and 2-Hydroxybenzothiazole in Aqueous Solution by Means of H_2O_2 /UV or Photoassisted Fenton System. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** v.76, p.196, 2001.
- BALCIOGLU I. A., ARSLAN, I. Treatment of Textile Industry Wastewater By Enhanced Photocatalytic Oxidation Reaction. **J. Adv. Oxid. Tech.** 4, 189, 1999.
- BALCIOGLU I. A., ARSLAN, I. Partial Oxidation of Reactive Dyestuffs and Synthetic Textile Dye-Bath by the O_3 and O_3/H_2O_2 Processes. **Wat. Sci. Technol.** 43 (2) 221, 2001.
- BATEMAN, L.; MORRIS, A. L. The autoxidation of 2:6-dimethylhepta-2:5-diene. **Trans. Faraday Soc.**, 49, p. 1026-1032, 1953.
- BAUER, R.; FALLMANN, H. The Photo-Fenton Oxidation – A Cheap and Efficient Wastewater Treatment Method. **Res. Chem. Intermediat.**, v.23, p. 341-354, 1997.
- BAYCAN, N.; SENGUN, F.; THOMANETZ, E. AOX Formation and Elimination in the Oxidative Treatment of Synthetic Wastewaters in a UV-Free Surface Reactor. **Environ. Sci. & Pollut. Res.**, 12 (3), p. 153-158, 2005.

- BECKE, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III The Role of the Exact Exchange. **J. Chem. Phys.** v.98, Issue 7, p. 5648-5652, 1993.
- BENITEZ, F. J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; ACERO, J. L.; RUBIO, F. J. Oxidation of Several Chlorophenolic Derivatives by UV Irradiation and Hydroxyl Radicals. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v.76, p.312, 2001.
- BENSON, S. W.; Kinetics of Pyrolysis of Alkyl Hydroperoxides and Their O-O Bond Dissociation Energies. **J. Chem. Phys.** v.40, No. 4, p.1007-1013, 1964.
- BHATKHANDE, D. S., PANGARKAR, V. N., BEENACKERS, A. A. C. M. Photocatalytic Degradation for Environmental Applications: A Review. **J. Chem. Technol. Biothechnol.** 77 (1), p. 102, 2002.
- BIGDA, R.; Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. **Chem. Eng. Prog.** p.62-66,1995.
- BOSSMANN, S. H.; OLIVEROS, E.; GÖB, S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, E. P.; PAYAWAN, L.; STRAUB, M.; WÖRNER, M.; BRAUN A. M.; New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reative Intermediate in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reaction, **J. Phys. Chem. A.**, 102. p.5542-5550, 1998.
- BOSSMANN, S. H.; OLIVEROS, E.; GÖB, S.; KANTOR, M.; GÖPPERT, A.; BRAUN, A. M; LEI, L.; YUE, P. L.; Oxidative Degradation of Polyvinyl Alcohol by the Photochemically Enhanced Fenton Reaction. Evidence for the Formation of Super-Macromolecules. **Prog. React. Kinet. Mech.**, v.26, p.113-137, 2001a.
- BOSSMANN, S. H.; OLIVEROS, E.; GÖB, S.; KANTOR, M.; GÖPPERT, A.; LEI, L.; YUE, P. L.; BRAUN, A. M. Degradation of Polyvinyl Alcohol by Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis Applied to the

Photochemically Enhanced Fenton Reaction. **Wat. Sci. Tech.** v.44, n. 5, p. 257-262, 2001b.

BOX, G. E.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S., **Statistics for Experimenters – An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building**, Ed. John Wiley & Sons, 1978.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymer Handbook**. Ed. Wiley, New York, Ed. 3^a, 1989.

BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical Review of the Rate Constants for The Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^\cdot$) in Aqueous Solution. **J. Phys. Chem. Ref. Data**. v.17, No. 2, p.523-883,1998.

CAULFIELD, J. M.; QIAO, G. G.; SOLOMON, D. H. Some Aspects of the Properties and Degradation of Polyacrylamides. **Chem. Rev**, 102, p.3067–3083, 2002.

CAULFIELD, J. M.; HAO, X.; QIAO, G. G.; SOLOMON, D. H. Degradation on Polyacrylamides. Part I: Linear Polyacrilamide. **Polymer**. v.44 p.1331–1337, 2003.

CERIUS 2, Version 4.2 Accelrys Corp., San Diego, CA, 2001.

CHANG, P. B. L.; YOUNG, T. M. Kinetics of Methyl *Tert*-Butyl Ether Degradation and By-Product Formation During UV/Hydrogen Peroxide Water Treatment. **Wat. Res.** v.34, No 3, p.2233-2240, 2000.

COMO Cuidar da Nossa Água. São Paulo: BEI Comunicações, 2004. 176p. (Coleção Entenda e Aprenda).

- DAVIS, J. E.; SANGSTER, D. F.; SENOGLES, E. Pulse Radiolysis of Aqueous Solutions of *N*-Vinylpyrrolidin-2-one and Poly(*N*-vinylpyrrolidin-2-one). **Aust. J. Chem.**, v.34, p.1423-1431, 1981.
- DE, A. K.; BHATTACHARJEE, S.; DUTTA, B. A. Kinetics of Phenol Photooxidation by Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.36, p.3607, 1997.
- DEWAR, M. J. S.; THIEL, W. Ground States of Molecules. The MNDO Method Approximations and Parameters. **J. Am. Chem. Soc.** 99, p.4899-4907, 1978.
- DEWAR, M. J. S.; ZOEBISCH E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P. A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. **J. Am. Chem. Soc.** 107, p.3902-3909, 1985.
- DING, Z. Y.; FRISH, M. A.; Li, L.; GLOYNA, E. F. Catalytic Oxidation in Supercritical Water. **Ind. Eng. Chem. Res.** v.35, p.3257-3279, 1996.
- DIXON, D. A.; FELLER, D. Computational Chemistry and Process Design, **Chem. Eng. Sci.**, 54, p.1929-1939, 1999.
- DWYER, D.; TIEDJE, J. M. Degradation of Polyethylene Glycol and Polyethylene Glycols by *Methanogenic Consortia*. **Appl. Environ. Microb.** Vol. 46, No. 1, p.185-190, 1983.
- FAUST, B. C.; HOIGNÉ, J. Photolysis of Fe(III)-Hydroxi Complexes as Source of OH Radicals in Clouds Fog and Rain. **Atmos. Environ. A - Gen.** v.24, p.79-89, 1990.
- FENTON, H. J. H., Oxidation of Tartaric Acid in the Presence of Iron, **J. Chem. Soc.**, 65, p.899-910, 1894.

FORESMAN, J. B.; FRISCH, Æ. **Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods**. Gaussian Inc., Pittsburg PA, 1996.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; ZAKREWSKI, V. G.; MONTGOMERY, J. A.; STRATMANN, Jr. R. E.; BURANT, J. C.; DAPPRICH, S.; MILLAM, J. M.; DANIELS, A. D.; KUDIN, K. N.; STRAIN, M. C.; KARKAS, O.; TOMASI, J.; BARONE, V.; COSSI, M.; CAMMI, R.; MENNUCCI, B.; POMELLI, C.; ADAMO, C.; CLIFFORD, S.; OCHTERSKI, J.; PETERSON, G. A.; AYALA, P. Y.; CUI, Q.; MOROKUMA, K.; MALIK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; CIOSLOWSKI, J.; ORTIZ, J. V.; BABOUL, A. G.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; GOMPERTS, R.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PEHG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; GONZALEZ, C.; CHALLACOMBE, M.; GILL, C.; HEAD-GORDON, M.; REPLOGLE, E. S.; POPLE, J. A. **Gaussian 98, Revision A.6**; Gaussian Inc.; Pittsburg, PA, 1998.

GAO, J.; LIN T.; WANG W.; YU, J.; YUAN, S.; WANG, S. Accelerated Chemical Degradation of Polyacrylamide. **Macromol, Symp.**, 144, p.179-185, 1999.

GIROTO, J. A.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R. NASCIMENTO, C. A. O. Study on the Photo-Fenton Degradation of Polyvinyl Alcohol in Aqueous Solution. **Chem. Eng. Proc.**, 45, p.523-532, 2006.

GOGATE P. R.; PANDIT A. B. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Condition. **Adv. Env. Res.**, v.8, p.501-551, 2001a.

GOGATE P. R.; PANDIT A. B. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods. **Adv. Env. Res.**, v.8, p.553-597, 2001b.

- GONZALEZ, M. C.; BRAUN, A. M. VUVU Photolysis of Aqueous Solution of Nitrate and Nitrite. **Res. Chem. Intermed.** 21 p. 837-859, 1995.
- GRÖLMANN, U.; SCHNABEL, W. On the Kinetics of Polymer Degradation in Solution, 9. Pulse Radiolysis of Poly(Ethylene Oxide). **Makomol. Chem.**, v.181, p.1215–1226, 1980.
- GRÖLMANN, U.; SCHNABEL, W. Free Radical-Induced Oxidative Degradation of Polyacrylamide in Aqueous Solution. **Polym. Degrad. Stab.**, v.4, p.203–212, 1982.
- GUNER, V.; KHUONG, K. S.; LEACH, A. G.; LEE, P. S.; BARTBERGER, M. D.; HOUK, K. N. A Standard Set of Pericyclic Reactions of Hydrocarbons for the Benchmarking of Computational Methods: The Performance of Ab Initio, Density Functional, CASSFC, CASPT2, and CBS-QB3 Methods for the Prediction of Activation Barriers, Reaction Energetics, and Transition State Geometries. **J. Phys. Chem A.** v.107, No.51, p.11445-11459, Dec., 2003.
- HAINES, J. R.; ALEXANDER, M. Microbial Degradation of Polyethylene Glycols. **Appl. Microb.**, v.29, No. 5, p.621-625, 1975.
- HAMMOND, G. S. A Correlation of Reaction Rates **J. Am. Chem. Soc.**, 77, p. 334-338, 1955.
- HARBER, F.; WEISS, J. J.; Proc. Roy. Soc. **London Ser A**, No 147, p.332-345, 1934.
- HARRIS, J. M. **Poly(Ethylene Glycol) Chemistry. Biotechnical and Biomedical Applications.** Plenum Press, New York, 1992.

- HEUTS, J. P. A., GILBERT, G. R. A Priori Prediction of Propagation Rate Coefficients in Free-Radical Polymerizations: Propagation of Ethylene. **Macromolecules**. v.28, p.8771-8781, 1995.
- HIRVONEN, A.; TUHKANEN, T.; KALLIOKOSHI, P. Formation of Chlorinated Acetic Acids During UV/H₂O₂-Oxidation of Ground Water Contaminated with Chlorinated Ethylenes. **Chemosphere**. v.32, No 6, p.1091-1102, 1996.
- HORIKOSHI, S.; HIDAKA, H.; SERPONE, N. Photocatalysed Degradation of Polymers in Aqueous Semiconductor Suspensions V. Photomineralization of Lactam Ring-Pendant Polyvinylpyrrolidone at Titania/Water Interfaces. **J. Photochem. Photob. A: Chem.** 138, p.69-77, 2001.
- HOU, W. J.; TSUNEDA, S.; HIRATA, A. TOC Removal of Raw Industrial Wastewater from LSI Photo-Resist Processing with H₂O₂/UV in a Batch Reactor. **J. Chem. Eng. Jpn.** v.34, No 3, p.444-447, 2001.
- HOU, H.; WANG, B. Mechanistic and Kinetic Study of the O+CH₂OH Reaction. **J. Phys. Chem. A**. 109, p.4796-4803, 2005.
- HUANG, D. M.; MONTEIRO, M. J.; GILBERT, R. G. A Theoretical Study of Propagation Rate Coefficients for Methacrylonitrile and Acrylonitrile. **Macromol.** 31, p.5175-5187, 1998.
- IMAMURA, S.; TONOMURA, Y.; KAWABATA, N. Wet Oxidation of Water-soluble Polymers. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 54, p.1548-1553, 1981.
- JELLINEK H. H. G. **Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers**, p.79-147, Elsevier, Amsterdam, 1978.
- KACZMAREK, H.; KAMINSKA, A.; SWIATEK, M.; RABEK, J. F. Photo-Oxidative Degradation of some Water-Soluble Polymers in the Presence of

- Accelerating Agents. **Die Angew. Makromol. Chem.** 261/262, No. 4622, p.109-121, 1998.
- KAICHOUH, G.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A.; KACEMI, K.; HOURCH, A. Degradation of the Herbicide Imazapyr by Fenton Reactions. **Environ. Chem. Let.** v. 2, No. 1, p.31-33, June 2004.
- KANG, J. K.; MUSGRAVE, C. B. Prediction of Transition State Barriers and Enthalpies of Reaction by a New Hybrid Density-Functional Approximation. **J. Chem. Phys.** v.115, No.24. p.11040-11051, Dec., 2001.
- KIM, S. M.; GEISSEN, S. U.; VOGELPOHL, A., Landfill Leachate Treatment By A Photoassisted Fenton Reaction, **Wat. Sci. Tech.**, 35, 4, p.239-248, 1997.
- KING, S. M.; VOGELPOHL, A. Degradation of Organic Pollutants by the Photo-Fenton Process. **Chem. Eng. Tech.** v.21, p.187-191, 1998.
- KRISHNAN, R.; POPLE, J. A. Approximate Fourth-Order Perturbation Theory of Electron Correlation Energy. **Int. J. Quant. Chem.**, v. XIV, p.91-100, 1978.
- KWON, B. G.; LEE, S. D.; KANG, N. AND YOON, J., Characteristics of p-Chlorophenol Oxidation by Fenton's Reagent, **Wat. Res.**, 33, 9, p.2110-2118, 1999.
- KU, Y.; WANG, L. S.; SHEN, Y.S. Decomposition of EDTA in Aqueous Solution by UV/H₂O₂ Process. **J. Haz. Mater.** 60, 41, 1998.
- KURENKOV, V. F.; TAZIEVA, É. D. Control of Molecular Weight of Polyacrylamide in its Degradation in Aqueous Solutions. **Russian J. Appl. Chem.**, Vol. 67, No 7, p.1029-1033, 1994.

KURNIAWAN, T. N.; LO, W. H.; CHAN, G. Y. S. Radicals-Catalyzed Oxidation Reactions for Degradation of Recalcitrant Compounds from Landfill Leachate. **Chem. Eng. J.**, 125, p.35-37, 2006.

LEACH, A. R. **Molecular Modelling. Principles and Applications.** Pearson Education EMA, 2^a ed., 2001.

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. Photobiol. A: Chem.**, 116, p.159-166, 1998.

LICHTIN, N. N. Selectivity in Fast Reactions of Aqueous OH-Radicals with Amides. **Israel J. Chem.** v.9, p.397-403, 1971.

LIN, B., YAMAGUCHI, R., HOSOMI, M., MURAKAMI, A.; A New Treatment Process for Photo-processing Water using a Sulfur-oxidizing Bacteria/granular Activated Carbon System Followed by Fenton Oxidation. **Wat. Sci. Technol.**, v.38, p.163-170, 1998.

MALATO, S., BLANCO, J.; RICHTER, C.; CURCÓ, D.; GIMÉNEZ, J., Low-Concentrating CPC Collectors for Photocatalytic Water Detoxification: Comparison with a Medium Concentrating Solar Collector, **Wat. Sci. Tech.**, 35, p.157-164, 1997.

MANTZAVINOS, D.; LIVINGSTONE, A. G.; HELLENBRAND, R.; METCALFE, I. S. Wet Air Oxidation of Polyethylene Glycols; Mechanisms, Intermediates and Implications for Integrated Chemical-Biological Wastewater Treatment. **Chem. Eng. Sci.**, v. 51, p. 4219-4235, 1996.

MANTZAVINOS, D.; HELLENBRAND, R.; LIVINGSTONE, A. G.; METCALFE, I. S. Reaction Mechanism and Kinetic of Chemical Pretreatment of Bioresistant

- Organic Molecules by Wet Air Oxidation. **Wat. Sci. Tech.**, v. 35, No.4, p. 119-127, 1997.
- MANTZAVINOS, D.; LAUER, E.; SAHIBZADA, M.; LIVINGSTON, A. METCALFE, I. S. Assessment of Partial Treatment of Polyethylene Glycol Wastewaters by Wet Air Oxidation. **Wat. Res.** v.34, No. 5, p.1620-1628, 2000a.
- MANTZAVINOS, D.; HELLENBRAND, R.; LIVINGSTON A. G.; METCALFE, I. S. Beneficial Combination of Wet Air Oxidation, Membrane Separation and Biodegradation Processes for Treatment of Polymer processing Wastewater. **Canad. J. Chem. Eng.**, v.78, p.418-422, 2000b.
- MAYO, S. L.; OLAFSON, B. D.; GODDARD, W. A. DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations. **J. Phys. Chem.** v. 84, p.8897-8909, 1990.
- MCGINNIS, D. B; ADAMS, D. V.; MIDDLEBROOKS, J. E. Degradation of Ethylene Glycols in Photo-Fenton Systems. **Wat. Res.**, v.34, No 8, p. 2346-2354, 2000.
- MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical Chemistry. A Molecular Approach.** University Science Books, 1997.
- MORLART, S.; GARDETTE, J. L. Phototransformation of Water-Soluble Polymers. I: Photo- and Thermooxidation of Poly(Ethylene Oxide) in Solid State. **Polymer**, 42, p.6071-6079, 2001.
- MORLART, S.; GARDETTE, J. L. Phototransformation of Water-Soluble Polymers. Part II: Photooxidation of Poly(Ethylene Oxide) in Aqueous Solution. **Polymer**, 44, p.7891-7897, 2003.
- NAKAMIA, K.; KINOSHITA, S. Isolation of Polyacrylamide-Degrading Bacteria. **J. Ferment. Bioeng.** v.80, No.4, p.418-420, 1995.

- NAKAMIA, K.; OOI, T.; KINOSHITA, S. Degradation of Synthetic Water-Soluble Polymers by Hydroquinone Peroxidase. **J. Ferment. Bioeng.** v.84, No. 3, p. 213-218, 1997.
- NIIRANEN, J. T.; GUTMAN, D. Kinetics of the Reaction of Substituted Silyl Radicals [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ and SiCl_3] with Molecular Oxygen. **J. Phys. Chem.** v.97, p.4106-4109, 1993.
- NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M.; MENDES, M. A.; JARDIM, W. F.; EBERLIN, M.N. Photocatalytic Degradation of Phenol and Trichloroethylene: On-Line and Real-Time Monitoring via Membrane Introduction Mass Spectrometry. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.38, p.1754, 1999.
- OLIVEROS E.; LEGRINI, O.; HOHL, M.; MÜLLER, T.; BRAUN, A. M., Large Scale Development of a Light-Enhanced Fenton Reaction by Optimal Experimental Design, **Wat. Sci. Tech.**, 35, p.223-230, 1997.
- OCHTERSKI, J. W. Thermochemistry in Gaussian. Gaussian Inc., 2000. Disponível em: <<http://www.gaussian.com>>.
- PANARIN, E. F.; GAVRILOVA, I. I. Degradation of Polyvinylpyrrolidone in Aqueous Solutions under the Action of Hydrogen Peroxide. **Russian J. Appl. Chem.** v.70, No. 12, p.1993-1995, 1997.
- PANDIT, S. S.; JUVEKAR, V. A.; TRIVEDI, M. K. Stochastic Simulation of Polymer Reactions. **Chem. Eng. Sci.** v.48, No 7, p.1237-1250, 1993.
- PARR, R. G.; YANG, W. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules.** Oxford University Press, New York, 1989.

- PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Fenton and Photo-Fenton Oxidation of Textile Effluents. **Wat. Res.**, v.36, p.2703-2710, 2002.
- PÉREZ, M. H.; PEÑUELA, G.; MALDONADO, M. I.; MALATO, O.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; OLLER, I.; GEMJAK, W.; MALATO, S. Degradation of Pesticides in Water Using Solar Advanced Oxidation Processes. **Appl. Catal. B: Environ.**, 64, p.272-281, 2006.
- PIGNATELLO, J. J.; LIU, D.; HUSTON, P.; Evidence for an Additional Oxidante in the Photoassisted Fenton Reaction. **Environ. Sci. Technol.**, 33, p. 1832-1839, 1999.
- PLIEGO, J. R.; ALMEIDA, W. B. A New Mechanism for the Reaction of Carbenes with OH Groups. **J. Phys. Chem. A**. v.103, p.3904-3909, 1999.
- POPLE, J. A.; BINKLEY, J. S.; SEEGER, R. Theoretical Models Incorporating Electron Correlation. **Int. J. Quant. Chem. Symp.** No. 10, p.1-19, 1976.
- POPLE, J. A.; KRISHNAN, R.; SCHLEGEL, H. B.; BINKLEY, J. S. Electron Correlation Theories and Their Application to the Study of Simple Reaction Potential Surfaces. **Int. J. Quant. Chem.** v. XIV, p.545-560, 1978.
- RAMSDEN, D.; MCKAY, K. Degradation of Polyacrylamide Solution Induced by Chemically Generated Hydroxyl Radicals: Part I – Fenton's Reagent. **Polym. Degrad. Stab.** v.14, p. 217–229, 1986.
- ROSIK, J.; OLEJNACZAK, J.; PEKALA, W. Fast Reaction of Irradiated Polymers - I. Crosslinking and Degradation of Polyvinylpyrrolidone. **Radiat. Phys. Chem.** v.36, No. 6, p.747–755, 1990.
- SILVA, H. S., Princípios de Tratamento de Efluentes Líquidos. **Calquim**, agosto, 1998.

- SMITH, E. A.; PRUES, S. L.; OEHME, F. W. Environmental Degradation of Polyacrylamides. I. Effects of Artificial Environmental Conditions: Temperature, Light and pH. **Ecotox. Environ. Saf.** v.35, p.121-135, 1996.
- SMITH, E. A.; PRUES, S. L.; OEHME, F. W. Environmental Degradation of Polyacrylamides. II. Effects of Environmental (Outdoor) Exposure. **Ecotox. Environ. Saf.** v.37, p.76-91, 1997.
- STALIKAS, C. D.; LUNAR, L.; RUBIO, S.; PEREZ-DENDITO, D. Degradation of Medical X-Ray Film Developing Wastewaters by Advanced oxidation Processes. **Wat. Res.** 35 (16), p.3845-3856, 2001.
- STEWART, J. J. P. Optimization of Parameters for Semi Empirical Methods. I. Method. **J. Comp. Chem.** v.10, Issue 2, p209-220, 1989.
- SUZUKI, J.; HARADA, H.; SUZUKI, S. Effect of Ozone Treatment upon Biodegradability of Water-Soluble Polymers. **Environ. Sci. Technol.** v.12, No 10. p.1180-1978, 1978.
- SUZUKI, J.; HARADA, H.; SUZUKI, S. Ozone Treatment of Water Soluble Polymers. V. Ultraviolet Irradiation Effects on the Ozonization of Polyacrylamide. **J. Appl. Pol. Sci.**, 24, p.999-1006, 1979.
- SWISHER, R.D. In: **Surfactant Biodegradation**, Marcel Dekker, New York, 1970.
- SWIFT, G. Requirements for Biodegradable Water-Soluble Polymers. **Polym. Degrad. Stab.** v.59, p.19-24, 1998.
- SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S. N. A Comparative Study on Oxidation of Disperses Dyes by Electrochemical Process, Ozone, Hypochlorite and Fenton Reagent. **Wat. Res.** v.35, No 9, p.2129-2136, 2001.

TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. Photo-Fenton Remediation of Wastewater Containing Silicones: Experimental Study and Neural Networking Modeling. **Chem. Eng. Technol.**, v.27, p.800-810, 2004.

TRIMPIN, S., EICHHORN, P., RADER, H.J., MULLEN, K., KNEPPER, T.P. Recalcitrance of Poly(vinylpyrrolidone): Evidence through matrix-assisted laser desorption-ionization time-of-flight mass spectrometry. **J. Chromat. A**, 938 (1-2): 67-77, 2001.

VAN SPEYBROECK, V.; MARTELÉ, E.; M.; WAROQUIER, M.; SCHACHT, E. Ab Initio and Experimental Study on Thermally Degradable Polycarbonates: The Effect of Substituents on the Reaction Rates. **J. Am. Chem. Soc.** v.123, p.10650-10657, 2001.

VAN SPEYBROECK, V.; VAN NECK, D.; WAROQUIER, M. Ab Initio Study of Radical Reactions: Role of Coupled Internal Rotations on the Reaction Kinetics (III). **J. Phys. Chem. A**. v.106, p.8945-8950, 2002.

VERS, L. M. V. Determination of Acrylamide Monomer In Polyacrylamide Degradation Studies by High-Performance Liquid Chromatography. **J. Chrom. Sci.**, v.37, p.486-494, 1999.

WALLING, C.; WAGNER, P. Positive Halogen Compounds. X. Solvent Effects in the Reactions of *t*-Butoxy Radicals. **J. Am. Chem. Soc.**, 86, p.3368-3375, 1964

WALLING, C.; GOOSEN, A. Mechanism of Ferric Ion Catalysed Decomposition of Hydrogen-Peroxide – Effect of Organic Substrates. **J. Am. Chem. Soc.**, 95 (9), p.2987-2991, 1973

WALLING, C. Fenton's Reagent Revisited. **Acc. Chem. Res.**, 8, p.125-131, 1975

WATSON, G. K.; JONES, N. The Biodegradation of Polyethylene Glycols by Sewage Bacteria. **Wat. Res.**, v.11, p.95-100, 1977.

YEN H. Y.; YANG M. H. The Ultrasonic Degradation of Polyacrylamide **Solution**. **Polym. Testing**. 22, p.129-131, 2003.

APÊNDICE A – Valores de Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

Tabela A.1- Condições experimentais e valores de COD para PEG no processo foto-Fenton.

Condição Experimental			Tempo de Reação (min)									
T=30 °C; pH=3,0			0	10	20	30	45	60	75	90	105	120
[PEG] (mgC L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)	COD (mgC L ⁻¹)									
1500	1,5	160	1617,1	1604,6	1591,4	1541,4	1367,0	1143,2	961,2	757,0	614,0	596,5
1500	1,5	60	1759,1	1667,7	1625,1	1587,3	1509,5	1474,5	1462,6	1443,7	1409,1	1404,8
1500	0,5	160	1797,1	1629,9	1564,7	1514,1	1350,2	1159,4	954,8	762,7	569,0	556,0
1500	0,5	60	1584,0	1562,5	1545,8	1513,3	1463,1	1414,3	1299,1	1293,7	1269,9	1248,5
500	1,5	160	574,0	526,1	468,3	352,9	77,0	26,4	12,8	3,4	0,5	0,0
500	1,5	60	585,0	573,4	539,6	507,1	447,5	382,6	311,7	250,9	207,8	191,0
500	0,5	160	597,3	561,4	413,4	241,2	70,3	19,7	4,8	1,4	0,0	0,0
500	0,5	60	613,7	603,3	567,8	538,3	432,6	278,0	160,7	93,2	66,6	50,0
1000	1,0	110	1093,3	1015,5	1004,6	944,6	858,6	732,1	625,5	469,0	323,0	319,7
1000	1,0	110	1108,0	1107,4	1082,3	1053,7	961,9	802,0	559,2	420,8	368,8	357,3
1000	1,0	110	1129,3	1050,1	1011,6	976,9	869,5	676,4	558,8	403,2	344,0	340,8

Tabela A.2- Condições experimentais e valores de COD para PEG no processo UV/H₂O₂.

Condição Experimental			Tempo de Reação (min)									
			0	10	20	30	45	60	75	90	105	120
[PEG] (mgC L ⁻¹)	[T] (°C)	[H ₂ O ₂] (mM)	COD (mgC L ⁻¹)									
1500	50	160	1458,8	1458,6	1439,9	1376,6	1257,3	1091,5	860,3	590,1	479,9	474,2
1500	50	60	1383,5	1393,3	1377,8	1359,8	1328,1	1280,0	1241,8	1181,3	1136,7	1144,3
1500	30	160	1448,6	1434,8	1416,9	1397,4	1344,2	1277,8	1223,8	1109,2	985,4	823,1
1500	30	60	1451,0	1461,0	1436,0	1473,4	1430,7	1434,3	1396,5	1388,8	1353,0	1346,0
500	50	160	567,6	544,9	510,7	451,9	257,8	112,2	53,3	21,0	10,2	7,8
500	50	60	532,5	528,4	514,4	493,4	449,3	386,7	289,9	173,1	99,8	86,5
500	30	160	552,2	525,6	502,9	470,3	395,8	281,7	173,4	112,0	59,7	31,8
500	30	60	594,99	581,49	573,10	555,31	527,32	486,15	425,27	350,89	249,98	174,28
1000	40	110	948,7	959,7	944,5	908,2	839,2	720,1	588,1	455,3	353,5	315,2
1000	40	110	931,1	926,0	901,4	876,8	811,1	731,9	537,1	453,1	367,6	338,1
1000	40	110	977,7	982,7	966,5	944,8	874,5	767,2	642,4	500,1	377,3	293,4

Tabela A.3- Condições experimentais e valores de COD para PAM no processo foto-Fenton.

Condição Experimental			Tempo de Reação (min)										
T=50 °C			0	15	30	45	60	75	90	105	120	150	180
[PAM] (mgC L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)	COD (mgC L ⁻¹)										
1500	2,5	700	1399,0	1286,8	1224,8	1193,7	1110,8	1019,0	906,3	728,3	516,5	185,7	75,2
1500	2,5	300	1428,0	1348,5	1343,5	1320,9	1302,3	1316,5	1271,8	1248,4	1136,5	473,3	393,7
1500	0,5	700	1494,0	1432,8	1446,0	1267,5	1114,9	930,7	726,0	477,6	280,9	82,9	51,7
1500	0,5	300	1589,0	1584,0	1522,7	1414,0	1261,8	1088,2	864,2	492,0	315,0	121,1	64,0
500	2,5	700	526,0	501,6	487,7	410,4	314,5	222,2	140,6	87,8	57,3	29,5	22,0
500	2,5	300	495,9	465,1	448,2	438,4	382,3	317,3	229,7	148,9	95,8	46,0	26,8
500	0,5	700	610,0	605,7	465,2	-----	131,8	57,3	16,5	9,5	5,2	3,3	0,0
500	0,5	300	522,0	435,5	250,5	73,0	12,5	6,5	2,2	0,5	0,0	0,0	0,0
1000	1,5	500	1110,0	1033,2	973,2	1008,3	841,8	737,7	584,2	420,2	258,3	121,0	68,2
1000	1,5	500	1092,0	1054,5	919,3	891,5	800,0	774,0	667,0	569,3	407,7	158,7	95,0
1000	1,5	500	939,7	858,7	869,1	842,8	780,8	665,7	537,3	382,3	268,7	110,1	53,1

Tabela A.4- Condições experimentais e valores de COD para PVP no processo foto-Fenton.

Condição Experimental			Tempo de Reação (min)										
T=50 °C			0	15	30	45	60	75	90	105	120	150	180
[PVP] (mgC L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)	COD (mgC L ⁻¹)										
1500	1,5	250	1589,0	1564,0	1499,0	1478,7	1397,3	1311,2	1170,2	937,8	601,7	287,2	169,5
1500	1,5	150	1572,0	1493,4	1433,9	1388,0	1365,6	1388,4	1275,5	1162,0	1017,7	469,6	461,9
1500	0,5	250	1664,1	1571,7	1518,8	1366,0	1247,3	948,0	643,0	319,5	127,4	26,0	19,9
1500	0,5	150	1539,0	1515,1	1550,4	1476,1	559,5	383,0	333,0	325,0	303,0	171,3	121,3
500	1,5	250	556,7	477,5	328,0	125,5	9,2	12,5	4,5	4,4	4,3	0,7	0,0
500	1,5	150	526,0	478,0	71,8	22,7	3,9	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
500	0,5	250	539,0	488,5	329,0	142,4	70,0	18,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
500	0,5	150	562,0	147,7	56,3	23,2	8,2	4,9	4,8	4,6	4,5	3,0	2,7
1000	1,0	200	1002,0	949,8	957,0	777,6	637,3	217,7	57,9	14,4	0,0	0,0	0,0
1000	1,0	200	1081,0	1051,5	982,9	843,3	581,2	252,3	86,8	22,9	15,7	7,1	5,6
1000	1,0	200	1187,0	1088,7	1010,1	867,5	660,7	337,3	113,3	27,5	11,2	6,7	5,0

**APÊNDICE B – MATRIZES Z PARA AS ESTRUTURAS DAS REAÇÕES
DO DIETILENOGLICOL**

Tabela B1 – Matriz Z para a estrutura do Dietilenoglicol otimizada com o modelo
HF/6-31G(d)

	Distâncias(Å)			Ângulos(°)		Diedros(°)
O						
C	1	1.397105				
C	2	1.514022	1	111.465595		
O	3	1.400381	2	107.349625	1	61.065813
C	4	1.395685	3	115.234381	2	-175.966525
C	5	1.518804	4	108.064440	3	178.922227
O	6	1.401185	5	111.229056	4	-179.800484
H	1	0.948327	2	107.892694	3	-54.450425
H	2	1.082733	1	107.073989	3	-120.162071
H	2	1.087741	1	111.044261	3	122.040484
H	3	1.087580	2	109.935179	1	-58.755056
H	3	1.089201	2	110.533972	1	-178.378043
H	5	1.090715	4	110.343005	3	-60.637529
H	5	1.087296	4	111.015151	3	58.577442
H	6	1.086521	5	109.680293	4	56.120732
H	6	1.081248	5	109.505269	4	-61.880416
H	7	0.946888	6	109.769332	5	-75.408036

Tabela B2 – Matriz Z para a estrutura do radical alquila otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

		Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
H							
O	1	0.984706					
C	2	1.430526	1	107.288914			
C	3	1.536021	2	110.210556	1	-65.041777	
O	4	1.440836	3	107.085271	2	-177.839483	
C	5	1.436972	4	113.272890	3	-179.495941	
C	6	1.533328	5	108.566756	4	167.234717	
O	7	1.431565	6	110.585871	5	177.368426	
H	8	0.985595	7	107.075394	6	62.879193	
H	3	1.093714	2	109.373107	1	175.348867	
H	3	1.093520	2	110.702521	1	56.612611	
H	4	1.095325	3	108.873854	2	61.393311	
H	4	1.096847	3	108.196999	2	-56.878173	
H	6	1.094635	5	111.120552	4	-72.482859	
H	7	1.092608	6	108.898147	5	56.933979	
H	7	1.092253	6	108.940763	5	-60.895993	

Tabela B3 – Matriz Z para a estrutura do radical alquilperoxila otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

		Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)
H						
O	1	0.985713				
C	2	1.432482	1	107.758640		
C	3	1.542491	2	110.161674	1	66.695554
O	4	1.443104	3	111.868351	2	-165.993712
C	5	1.451092	4	117.966323	3	-85.258140
C	6	1.556472	5	110.632419	4	-174.972376
O	7	1.438213	6	115.511036	5	-55.793996
H	8	0.981547	7	106.867613	6	-179.514915
H	3	1.093348	2	108.793172	1	-173.018582
H	4	1.094582	3	110.109693	2	67.446056
H	6	1.094452	5	107.528444	4	-59.604276
H	7	1.092010	6	108.036198	5	-177.736168
H	7	1.092193	6	108.150894	5	65.102574
H	3	1.094784	2	111.120437	1	-54.877297
H	4	1.092074	3	107.927549	2	-48.971525
O	6	1.438643	5	113.839290	4	56.621652
O	17	1.316821	6	111.546367	5	63.080033

Tabela B4 – Matriz Z para a estrutura do radical hidroperóxido secundário otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
H						
O	1	0.985073				
C	2	1.442033	1	107.382176		
C	3	1.546175	2	112.694944	1	-177.781335
O	4	1.448827	3	108.721246	2	75.495849
C	5	1.444929	4	115.612749	3	-179.329954
C	6	1.539793	5	107.204987	4	178.039168
O	7	1.426884	6	108.583459	5	-60.846929
H	8	0.990942	7	103.269774	6	46.204308
O	4	1.441487	3	109.950287	2	-165.624998
O	10	1.321794	4	110.972143	3	72.852394
H	11	0.986919	10	106.092827	4	133.895464
H	3	1.091449	2	110.563667	1	-57.307552
H	3	1.091659	2	109.190728	1	61.730658
H	4	1.095855	3	108.314083	2	-44.562341
H	6	1.095622	5	111.036567	4	-62.556762
H	6	1.094987	5	111.414238	4	59.204957
H	7	1.093784	6	109.491491	5	59.071603
H	7	1.094057	6	110.826575	5	178.933219

Tabela B5 – Matriz Z para a estrutura do radical alcóxila otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

		Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
H							
O	1	0.982830					
C	2	1.436436	1	106.652612			
C	3	1.558311	2	114.843523	1	-178.054173	
O	4	1.443925	3	116.416279	2	-39.996291	
C	5	1.444748	4	118.808062	3	-54.583290	
C	6	1.549098	5	116.393859	4	-57.944899	
O	7	1.427203	6	110.369551	5	-56.556278	
H	8	0.983199	7	106.877270	6	-179.178930	
H	3	1.091548	2	107.731828	1	60.272407	
H	3	1.092737	2	109.025017	1	-56.489839	
H	4	1.092211	3	109.314336	2	-164.344914	
H	6	1.094061	5	109.958095	4	67.708562	
H	7	1.093562	6	109.163277	5	-176.220128	
H	7	1.091052	6	110.547606	5	65.049447	
O	4	1.424147	3	109.067221	2	80.126240	
H	6	1.092204	5	106.003607	4	-176.927363	

Tabela B6 – Matriz Z para a estrutura do etilenoglicol monoformato otimizada com o modelo HF/6-31G(d)

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
H						
O	1	0.946819				
C	2	1.401364	1	109.818766		
C	3	1.518358	2	110.969630	1	-76.286896
O	4	1.401850	3	107.776929	2	-179.729516
C	5	1.354990	4	116.508722	3	177.142468
C	6	1.497823	5	113.611216	4	-177.268298
O	7	1.401294	6	111.335943	5	-170.167049
H	8	0.947356	7	109.090670	6	63.559240
H	3	1.081018	2	106.995976	1	164.247773
H	3	1.086298	2	111.740425	1	46.558163
H	4	1.087885	3	110.457611	2	59.883211
H	4	1.086030	3	109.805488	2	-59.107519
H	6	1.080508	5	116.578243	4	-33.997101
H	7	1.085532	6	110.929094	5	71.897811
H	7	1.087437	6	109.330773	5	-46.105938

Tabela B7 – Matriz Z para as estruturas dos radicais alquila primário e alquilperoxila primário, otimizadas com o modelo HF/6-31G(d).

		Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
PEG_alkylprimário							
H							
O	1	0.946285					
C	2	1.358778	1	110.237708			
H	3	1.072868	2	112.735659	1	-178.539100	
H	3	1.077776	2	117.693224	1	-34.677699	
PEG_alkylperoxila primário							
H							
O	1	0.980543					
C	2	1.428083	1	106.429564			
O	3	1.426687	2	107.937663	1	179.953593	
O	4	1.316032	3	108.257434	2	179.985833	
H	3	1.093441	2	109.692110	1	-60.226196	
H	3	1.093924	2	109.633084	1	60.264046	

Tabela B8 – Matriz Z para as estruturas dos radicais hidroperóxido primário e alcóxila primário, otimizadas com o modelo HF/6-31G(d).

		Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)
PEG_hidroperoxido primário						
H						
O	1	0.983678				
C	2	1.418019	1			
O	3	1.426102	2	101.994430	1	-25.842100
H	3	1.094092	2	104.951543	1	-145.372166
H	3	1.093278	2	110.366637	1	93.348976
O	4	1.317249	3	108.227555	2	179.931489
H	7	0.985894	4	105.994933	3	-135.432332
PEG_alkoxyl primário						
O						
C	1	1.366295				
O	2	1.380168	1	114.485997		
H	2	1.082548	1	108.995877	3	
H	2	1.090381	1	105.277844	3	-123.639402
H	3	0.948378	2	109.673725	1	-55.872644

Tabela B9– Matriz Z para a estrutura do estado de transição da reação 5.1, otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
O						
C	1	1.398816				
C	2	1.508201	1	111.99722		
O	3	1.371180	2	110.104167	1	64.479841
C	4	1.406040	3	115.769684	2	-172.329875
C	5	1.518297	4	107.867570	3	-178.272277
O	6	1.400053	5	110.946659	4	-178.821956
H	1	0.948209	2	108.449030	3	-58.876151
H	2	1.080982	1	107.123306	3	-119.879113
H	2	1.087116	1	111.091112	3	122.038675
H	3	1.085067	2	113.883011	1	-63.760931
H	3	1.292344	2	107.588448	1	-176.964149
H	5	1.086676	4	109.723952	3	-57.564680
H	5	1.085802	4	110.442878	3	61.588696
H	6	1.086594	5	109.632624	4	57.155341
H	6	1.081226	5	109.632624	4	-60.9982480
H	7	0.947006	6	109.899280	5	-74.785796
H	3	2.800130	2	99.053792	1	161.708760
O	3	2.523676	2	108.157015	1	179.820702

Tabela B10 – Matriz Z para a estrutura do estado de transição da reação 5.3 otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
H						
O	1	0.946862				
C	2	1.404713	1	110.025534		
C	3	1.517882	2	111.076522	1	77.767643
O	4	1.400843	3	107.228190	2	177.260334
C	5	1.368726	4	116.484689	3	-161.301289
C	6	1.518213	5	109.502820	4	-166.667895
O	7	1.392791	6	111.603342	5	-54.077647
H	8	0.946526	7	109.172319	6	-179.032695
H	3	1.080253	2	107.146058	1	-163.307908
H	4	1.082558	3	109.725676	2	56.499440
H	6	1.088192	5	111.302329	4	-48.113061
H	7	1.087328	6	107.303380	5	-176.743109
H	7	1.088101	6	106.770618	5	67.453264
H	3	1.085586	2	111.605499	1	-45.557629
H	4	1.089951	3	110.847055	2	-62.544120
O	6	1.404519	5	113.276289	4	65.018387
O	17	1.375634	6	111.017582	5	58.530903
O	2	4.961556	1	150.240085	3	-171.276058
C	19	1.398477	2	10.362983	1	-69.867861
C	20	1.512860	19	111.614892	2	-120.542550
O	21	1.414311	20	107.242395	19	61.373619
C	22	1.360604	21	117.580119	20	-174.917224
C	23	1.515111	22	111.898107	21	148.740512
O	24	1.393117	23	111.309528	22	179.213419
H	19	0.947955	2	103.024346	1	168.709962
H	20	1.081886	19	107.129052	2	119.844158
H	20	1.085881	19	111.313617	2	2.167558
H	21	1.085545	20	110.086112	19	-57.371807
H	21	1.082785	20	110.380758	19	-178.089860
H	18	1.232261	17	104.546604	6	-120.391494
H	23	1.083720	22	114.562397	21	17.560744
H	24	1.086698	23	109.275210	22	54.692309
H	24	1.083949	23	108.884938	22	-62.809665
H	25	0.949562	24	108.893275	23	-63.149049

Tabela B11 – Matriz Z para a estrutura do estado de transição da reação 5.7 otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
O						
C	1	1.397346				
C	2	1.512713	1	111.723882		
O	3	1.411974	2	107.163860	1	61.699142
C	4	1.360734	3	116.424274	2	-176.406721
C	5	1.511585	4	111.375144	3	174.426205
O	6	1.390248	5	111.654186	4	175.411068
H	1	0.948058	2	108.265765	3	-57.737560
H	2	1.082446	1	107.001706	3	-119.827950
H	2	1.087323	1	111.150469	3	122.391112
H	3	1.086019	2	110.181913	1	-57.389559
H	3	1.084572	2	111.069593	1	-178.370220
H	5	1.322665	4	108.505651	3	-67.175353
H	5	1.085770	4	114.246432	3	43.635179
H	6	1.086596	5	109.063438	4	50.482913
H	6	1.084555	5	108.598620	4	-66.164944
H	7	0.950955	6	108.939670	5	-77.400048
H	7	3.225810	6	80.353175	5	-96.215229
O	7	2.952005	6	91.697019	5	-83.603444
C	19	1.387657	7	124.496463	6	73.101730
O	20	1.386806	19	112.929872	7	-44.270119
O	21	1.372740	20	109.355999	19	77.997696
H	20	1.076954	19	106.947442	7	77.006112
H	20	1.082233	19	111.200390	7	-161.607412

Tabela B12– Parâmetros estruturais para a água, oxigênio e radical hidroxila obtidos com o modelo HF/6-31G(d).

		Distâncias(Å)	Ângulo(°)
H ₂ O		H1-O2 0.979921	H1O2H3 104.496275
		H3-O2 0.980081	
O ₂		O-O 1.165634	
OH		H-O 0.958466	

**APÊNDICE C – MATRIZES Z PARA AS ESTRUTURAS DAS REAÇÕES
DA 2 METIL PENTANODIAMIDA**

Tabela C1– Matriz Z para a estrutura do 2-metil pentanodiamida otimizada com o modelo HF/6-31G(d)

	Distâncias(Å)			Ângulos(°)		Diedros(°)
C						
C	1	1.526889				
C	2	1.549830	1	112.082451		
C	3	1.527043	2	113.367204	1	-92.465319
C	2	1.525646	1	111.142099	3	123.102100
C	4	1.521258	3	112.801417	2	-71.181440
O	5	1.200798	2	123.050922	1	-21.216665
O	6	1.203881	4	123.234138	3	-4.207238
N	5	1.353266	2	114.065014	1	158.739605
N	6	1.349835	4	115.087883	3	176.092953
H	1	1.086786	2	110.615398	5	178.592923
H	1	1.083956	2	111.122900	5	-61.472311
H	1	1.082421	2	110.677037	5	58.150443
H	2	1.084763	1	108.973477	5	117.026182
H	3	1.085073	2	108.971287	1	29.071090
H	3	1.082508	2	110.668197	1	146.024745
H	4	1.087145	3	111.243973	2	51.287343
H	4	1.087820	3	110.114360	2	168.848972
H	9	0.997497	5	120.592390	2	11.351170
H	10	0.995167	6	118.614522	4	177.241494
H	10	0.993031	6	122.528588	4	2.702946
H	9	0.995142	5	117.571507	2	170.883960

Tabela C2 – Matriz Z para a estrutura do radical PAM_alquila2 otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
C						
C	1	1.501833				
C	2	1.510295	1	118.393522		
C	3	1.535060	2	114.618819	1	-76.824891
C	2	1.478749	1	117.193181	3	168.355366
C	4	1.518242	3	113.597311	2	-71.790031
O	5	1.207444	2	120.531703	1	-6.295235
O	6	1.203885	4	122.844694	3	-20.473849
N	5	1.364854	2	117.477395	1	175.767176
N	6	1.348082	4	115.384537	3	161.548583
H	1	1.086332	2	111.323590	5	-151.304743
H	1	1.080241	2	111.313425	5	-29.420006
H	1	1.089470	2	110.460130	5	89.829414
H	3	1.088205	2	107.894601	1	42.581896
H	3	1.080713	2	111.115460	1	159.127551
H	4	1.085208	3	111.029416	2	52.473182
H	4	1.087921	3	109.224071	2	169.511176
H	9	0.998842	5	118.338899	2	-30.852394
H	10	0.995263	6	118.600463	4	177.029501
H	10	0.992737	6	122.706203	4	-1.984825
H	9	0.996717	5	113.596359	2	-171.015175

Tabela C3 – Matriz Z para a estrutura do radical PAM_alquillperoxila2 otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
C						
C	1	1.527865				
C	2	1.536586	1	111.472494		
C	3	1.535542	2	117.052026	1	170.187364
C	4	1.524423	3	121.102749	2	74.259731
C	2	1.532166	1	108.061521	3	-122.316232
N	5	1.359454	4	117.824675	3	33.655740
N	6	1.336802	2	117.863495	1	-115.027919
O	6	1.204641	2	118.561188	1	64.102816
O	5	1.199129	4	119.782695	3	-152.666679
H	1	1.084280	2	110.393829	6	59.206544
H	1	1.082144	2	110.171392	6	179.289925
H	1	1.080971	2	109.622659	6	-60.463144
H	8	0.993333	6	122.295361	2	-5.118496
H	8	0.995592	6	117.962511	2	-177.937142
H	7	0.997221	5	114.357038	4	-175.981893
H	7	0.995565	5	120.384282	4	-32.775192
H	4	1.087005	3	107.232216	2	-166.305784
H	4	1.080689	3	110.837460	2	-50.816772
H	3	1.082587	2	107.517827	1	-63.318503
H	3	1.083501	2	106.735835	1	50.277231
O	2	1.439033	1	109.489058	6	-115.105742
O	22	1.300223	2	112.950077	1	-61.829078

Tabela C4 – Matriz Z para a estrutura do radical PAM_hidroperoxido2 secundário otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
C						
C	1	1.530050				
C	2	1.532060	1	111.057342		
C	3	1.541119	2	114.286620	1	172.432752
C	4	1.516254	3	112.663122	2	130.945187
C	2	1.547397	1	106.723663	3	-126.651706
O	6	1.198520	2	119.623596	1	-69.001223
O	5	1.207007	4	121.760382	3	-39.138838
N	5	1.345407	4	116.359466	3	142.781304
N	6	1.347308	2	117.561025	1	106.512659
H	1	1.082157	2	109.631941	3	-176.712058
H	1	1.082494	2	110.678539	3	-55.739508
H	1	1.084838	2	110.150043	3	63.994250
H	3	1.081532	2	107.473930	1	51.435155
H	3	1.081647	2	108.983742	1	-63.503242
H	4	1.085584	3	110.687854	2	12.575309
H	4	1.082988	3	110.374632	2	-104.289412
H	9	0.995385	5	118.601217	4	175.196325
H	9	0.992608	5	122.514472	4	-0.274557
H	10	0.998464	6	124.714161	2	17.699072
H	10	0.996056	6	115.642645	2	179.893025
O	2	1.418425	1	111.247945	6	-110.849490
O	22	1.394207	2	109.330958	1	-62.408824
H	23	0.949566	22	101.609443	2	118.620852

Tabela C5 – Matriz Z para a estrutura do radical PAM_alquila1 otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
C						
C	1	1.533287				
C	2	1.509329	1	111.793289		
C	3	1.498072	2	122.509798	1	-103.028020
C	2	1.532209	1	110.707323	3	122.805424
C	4	1.526514	3	114.031279	2	-78.322329
O	5	1.201117	2	122.427265	1	-14.835116
O	6	1.202906	4	123.371230	3	15.473128
N	5	1.349540	2	114.478098	1	164.835435
N	6	1.348927	4	114.862176	3	-165.890153
H	1	1.086009	2	110.253333	3	58.802156
H	1	1.083540	2	110.832348	3	178.912962
H	1	1.082198	2	110.750888	3	-61.548788
H	2	1.086461	1	109.026079	3	-119.619524
H	3	1.075963	2	118.625450	1	75.307139
H	4	1.090237	3	110.504769	2	41.291608
H	4	1.085803	3	110.585755	2	158.773982
H	9	0.998245	5	120.692635	2	12.620486
H	10	0.995243	6	118.598594	4	-176.539730
H	10	0.992882	6	122.673556	4	0.029613
H	9	0.995128	5	117.274273	2	172.175615

Tabela C6– Matriz Z para a estrutura do radical PAM_álquilperoxilal otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
C						
C	1	1.531232				
C	2	1.537292	1	115.634140		
C	3	1.532185	2	116.534375	1	-57.426170
H	2	1.083916	1	107.283793	3	-117.557223
H	4	1.079075	3	111.115203	2	58.186381
H	4	1.084653	3	107.654217	2	176.083375
H	1	1.081496	2	110.074034	3	60.186411
H	1	1.084091	2	112.988007	3	-60.771570
H	1	1.084628	2	110.027734	3	177.695998
H	3	1.079022	2	106.968857	1	179.505505
C	2	1.532641	1	116.166033	3	126.707111
C	4	1.518643	3	111.673876	2	-61.793330
O	13	1.200522	4	121.646439	3	82.157177
O	12	1.201178	2	120.037687	1	175.463107
N	12	1.350181	2	118.021185	1	-2.556684
N	13	1.349708	4	115.861778	3	-96.989980
H	17	0.995422	13	118.441961	4	176.913644
H	17	0.992609	13	122.871298	4	0.841236
H	16	0.995683	12	116.869438	2	-174.743054
H	16	0.991696	12	122.590751	2	-13.672872
O	3	1.435780	2	111.112653	1	69.257967
O	22	1.300653	3	113.581006	2	-80.541684

Tabela C7 – Matriz Z para a estrutura do radical PAM₂ hidroperoxido1 secundário otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
C						
C	1	1.538976				
C	2	1.533078	1	112.275647		
C	3	1.542394	2	113.530465	1	-177.148305
C	2	1.522553	1	108.579032	3	121.241210
C	4	1.521598	3	115.881000	2	-137.546776
O	3	1.410980	2	104.860601	1	-56.498729
O	7	1.389797	3	108.218953	2	176.099091
O	6	1.198283	4	122.019813	3	-131.504843
O	5	1.205609	2	122.314442	1	-92.485250
N	6	1.356428	4	115.246897	3	49.861692
N	5	1.346484	2	115.824967	1	86.024140
H	11	0.995525	6	116.589410	4	170.213409
H	11	0.997552	6	120.825872	4	14.389694
H	12	0.992979	5	122.629411	2	0.049105
H	12	0.995559	5	118.585618	2	-175.244269
H	1	1.084863	2	110.996714	5	-57.360089
H	1	1.080756	2	110.405777	5	-177.488773
H	1	1.084894	2	110.460527	5	62.362176
H	2	1.086792	1	108.901776	5	118.851682
H	3	1.081063	2	108.700794	1	59.134863
H	4	1.086430	3	110.366219	2	-16.515135
H	4	1.079717	3	109.066031	2	101.405958
H	8	0.950296	7	102.698866	3	-105.608354

Tabela C8– Matriz Z para a estrutura do radical PAM_alquila3 otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
C						
C	1	1.528028				
C	2	1.549316	1	111.974604		
C	3	1.526903	2	113.528100	1	-89.703856
C	2	1.525005	1	111.870393	3	124.339466
C	4	1.521367	3	112.462159	2	-71.462400
O	5	1.228834	2	121.788718	1	-13.380384
O	6	1.203125	4	122.960781	3	-3.236957
N	5	1.368446	2	119.917721	1	166.576257
N	6	1.350050	4	115.181542	3	176.710929
H	1	1.086161	2	110.564534	5	-179.347491
H	1	1.083912	2	111.203726	5	-59.493204
H	1	1.083344	2	111.034960	5	60.412971
H	2	1.085611	1	108.610113	5	116.472263
H	3	1.085498	2	108.884133	1	32.059191
H	3	1.082981	2	110.768363	1	148.823423
H	4	1.086982	3	111.385297	2	50.943470
H	4	1.087592	3	110.067053	2	168.568197
H	9	1.010588	5	109.965515	2	0.707234
H	10	0.995316	6	118.481773	4	176.215257
H	10	0.993133	6	122.448931	4	4.801354

Tabela C9 – Matriz Z para a estrutura do estado de transição da reação 1 caminho 1, PAM2_Reação1_TS, otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
C						
C	1	1.521305				
C	2	1.529334	1	116.854241		
C	3	1.529087	2	117.049371	1	-48.196568
C	2	1.523259	1	111.008186	3	126.715638
C	4	1.518243	3	114.790523	2	-70.998447
O	5	1.203371	2	119.805271	1	-64.498937
O	6	1.205333	4	122.908387	3	-21.699218
N	5	1.341622	2	116.545512	1	115.673773
N	6	1.347188	4	115.342833	3	160.254649
H	1	1.083625	2	111.497880	5	-171.336632
H	1	1.083773	2	110.618301	5	-51.685382
H	1	1.085871	2	110.083567	5	67.675810
H	2	1.303612	1	104.463371	5	112.857520
H	3	1.085834	2	106.677738	1	72.777042
H	3	1.083726	2	109.060773	1	-172.147646
H	4	1.084356	3	111.488602	2	54.949376
H	4	1.088015	3	108.128351	2	171.142995
H	9	0.996061	5	121.489418	2	-0.839411
H	10	0.995441	6	118.522213	4	175.186083
H	10	0.992949	6	122.643037	4	1.055755
H	9	0.994940	5	118.295594	2	-179.284632
H	8	2.025434	6	117.243837	4	72.703774
O	2	2.513788	1	106.913279	5	110.123004

Tabela C10 – Matriz Z para a estrutura do estado de transição da reação 1 caminho2, PAM1_Reação1_TS, otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
C						
C	1	1.535228				
C	2	1.528144	1	113.876318		
C	3	1.515268	2	117.937569	1	-59.715070
C	2	1.523534	1	109.152461	3	121.477896
C	4	1.522663	3	113.234924	2	-69.615335
O	5	1.205754	2	122.128754	1	-59.998856
O	6	1.200460	4	123.180898	3	-2.455113
N	5	1.347247	2	115.984173	1	119.291349
N	6	1.353846	4	114.672104	3	177.039617
H	1	1.084090	2	110.857763	5	-173.630977
H	1	1.085108	2	110.478145	5	-54.784322
H	1	1.081474	2	110.872699	5	65.544787
H	2	1.084562	1	108.834854	5	118.877541
H	3	1.314159	2	106.966306	1	56.808591
H	3	1.081375	2	112.158102	1	168.666651
H	4	1.084634	3	111.432043	2	53.715842
H	4	1.086950	3	108.954114	2	170.433461
H	9	0.993116	5	122.033089	2	8.643948
H	10	0.995386	6	118.058698	4	173.685217
H	10	0.993454	6	122.042928	4	9.100923
H	9	0.995681	5	118.247837	2	175.775722
H	7	2.135856	5	115.505299	2	-23.826752
O	3	2.505307	2	103.644085	1	57.505890

Tabela C11 – Matriz Z para a estrutura do estado de transição da reação 1 caminho3, PAM3_Reação1_TS, otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
C						
C	1	1.529208				
C	2	1.552078	1	112.314931		
C	3	1.527244	2	113.024931	1	-93.564354
C	2	1.511449	1	112.517384	3	124.248502
C	4	1.521999	3	112.630949	2	-70.676442
O	5	1.286661	2	117.862834	1	-20.758549
O	6	1.203592	4	122.938696	3	2.366900
N	5	1.283254	2	122.241340	1	160.198042
N	6	1.348652	4	115.153368	3	-178.109341
H	1	1.085681	2	109.832027	5	-178.562985
H	1	1.083673	2	111.379164	5	-59.057320
H	1	1.082405	2	111.230992	5	61.412671
H	2	1.082544	1	108.893238	5	116.010452
H	3	1.084772	2	109.012621	1	27.929138
H	3	1.081909	2	110.547820	1	145.112692
H	4	1.087364	3	111.329104	2	51.438393
H	4	1.087036	3	109.868659	2	168.862983
H	9	1.000219	5	118.089811	2	1.206605
H	10	0.995434	6	118.510719	4	177.328684
H	10	0.993196	6	122.537849	4	4.989973
H	9	1.162716	5	110.572269	2	178.358428
H	7	1.022770	5	107.602334	2	-178.711741
O	3	2.440444	2	95.092849	1	178.513876

Tabela C12 – Matriz Z para a estrutura do estado de transição da reação 3 caminho2, PAM1_Reação3_1_TS, otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
C						
C	1	1.534754				
C	2	1.542301	1	116.599647		
C	3	1.521804	2	116.186062	1	-42.808841
H	2	1.081211	1	107.687909	3	-117.080152
H	4	1.078876	3	111.172938	2	63.878905
H	4	1.086055	3	107.757903	2	-179.671444
H	1	1.083957	2	110.255501	3	63.587869
H	1	1.082554	2	113.545184	3	-57.205049
H	1	1.084052	2	109.859425	3	-178.470161
H	3	1.079740	2	106.856674	1	-165.610755
C	2	1.528395	1	114.739115	3	127.314455
C	4	1.516898	3	115.229445	2	-60.897162
O	13	1.201945	4	123.067857	3	-14.704085
O	12	1.198268	2	120.895521	1	149.278094
N	12	1.361997	2	117.239548	1	-29.577366
N	13	1.347323	4	113.546084	3	166.503037
H	17	0.994818	13	118.296047	4	176.016499
H	17	0.998230	13	122.009435	4	1.145979
H	16	0.996941	12	114.747052	2	-168.262100
H	16	0.994202	12	119.328112	2	-24.563612
O	3	1.431132	2	112.540111	1	83.891575
O	22	1.365559	3	111.719899	2	-66.850046
C	23	3.355814	22	139.097702	3	-67.000074
C	24	1.529981	23	79.758492	22	-43.936918
C	25	1.538734	24	113.362594	23	-17.620564
C	26	1.516085	25	116.318127	24	-91.373107
C	25	1.526883	24	111.815796	23	106.884406
C	27	1.522727	26	111.973925	25	-74.166179
O	28	1.207684	25	122.922447	24	-21.416812
O	29	1.205065	27	122.744424	26	6.396126
N	28	1.343075	25	114.168025	24	159.215689
N	29	1.346394	27	115.208879	26	-174.347319
H	24	1.085840	23	77.904868	22	-157.514488
H	24	1.083783	23	164.334838	22	88.334477
H	24	1.080893	23	56.554311	22	80.607202
H	25	1.084972	24	108.193134	23	-136.341841
H	26	1.188336	25	108.667215	24	26.290230
H	26	1.081471	25	113.938406	24	137.633015
H	27	1.087205	26	111.089215	25	47.209624
H	27	1.086150	26	109.779413	25	164.900992
H	32	0.998216	28	121.138599	25	5.890543
H	33	0.995403	29	118.600888	27	177.812432
H	33	0.993250	29	122.439452	27	5.652588
H	32	0.995028	28	118.633267	25	175.282516

Tabela C13 – Matriz Z para a estrutura do estado de transição da reação 3 caminho2, PAM1 Reação3_2_TS, otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
C						
C	1	1.532790				
C	2	1.537146	1	116.710940		
C	3	1.529486	2	115.812904	1	-60.777307
H	2	1.084869	1	108.003049	3	-117.063345
H	4	1.082694	3	112.043159	2	56.006438
H	4	1.086738	3	107.558459	2	172.579226
H	1	1.084233	2	110.733327	3	54.010119
H	1	1.081049	2	112.724055	3	-67.070831
H	1	1.084258	2	109.931102	3	172.041257
H	3	1.077869	2	106.485843	1	178.371547
C	2	1.533586	1	115.285373	3	128.518793
C	4	1.518156	3	113.632999	2	-68.548576
O	13	1.197907	4	123.498569	3	-9.151582
O	12	1.201324	2	120.246592	1	177.863219
N	12	1.354763	2	117.855928	1	1.438359
N	13	1.357527	4	114.401608	3	170.654352
H	17	0.995706	13	117.361759	4	170.792660
H	17	0.993640	13	121.604930	4	11.931118
H	16	0.996795	12	114.601745	2	-175.839599
H	16	0.996410	12	121.411156	2	-28.956472
O	3	1.425674	2	113.560533	1	67.027767
O	22	1.392185	3	109.511884	2	-79.458265
C	23	3.074022	22	113.553318	3	-168.246337
C	24	1.524340	23	54.449953	22	-86.139274
C	25	1.522504	24	113.473655	23	120.654927
C	26	1.539040	25	116.942186	24	-162.256014
C	25	1.520366	24	110.810656	23	-109.179388
C	27	1.517152	26	114.799740	25	-59.251071
O	28	1.201417	25	120.028359	24	-92.024346
O	29	1.206332	27	121.805606	26	97.486244
N	28	1.351123	25	116.594124	24	82.884183
N	29	1.352929	27	116.329745	26	-84.491623
H	24	1.082869	23	78.071492	22	146.471335
H	24	1.086795	23	163.862295	22	-98.675563
H	24	1.083273	23	82.485280	22	35.691759
H	23	1.216675	22	102.756578	3	155.247107
H	26	1.083849	25	108.150275	24	-41.522388
H	26	1.086237	25	107.016662	24	73.354437
H	27	1.079987	26	109.505741	25	61.508607
H	27	1.085527	26	108.044682	25	178.651078
H	32	0.995342	28	119.724428	25	24.917236
H	33	0.997007	29	115.718265	27	165.714401
H	33	0.995064	29	119.294294	27	20.936809
H	32	0.996674	28	115.848757	25	172.871895

Tabela C14 – Matriz Z para a estrutura do estado de transição da reação 3 caminho2, PAM2_Reação3_1_TS, otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
C						
C	1	1.531406				
C	2	1.527993	1	111.288717		
C	3	1.543893	2	114.054022	1	176.001481
C	4	1.518079	3	111.860386	2	143.116012
C	2	1.541685	1	107.750008	3	-121.753075
N	5	1.352728	4	114.248622	3	-73.036292
N	6	1.336146	2	115.892029	1	-77.188014
O	6	1.207176	2	120.831268	1	100.228610
O	5	1.201347	4	122.793249	3	107.257984
H	1	1.081514	2	110.681937	3	-178.153821
H	1	1.081060	2	110.684951	3	-57.036034
H	1	1.084197	2	109.079612	3	62.435779
H	8	0.998881	6	122.807425	2	4.294079
H	8	0.995230	6	117.473791	2	173.110242
H	7	0.994722	5	117.980823	4	172.939263
H	7	0.997444	5	120.966875	4	8.946601
H	4	1.080199	3	110.603411	2	-96.921533
H	4	1.083162	3	110.528907	2	22.257766
H	3	1.081465	2	107.354766	1	-60.995160
H	3	1.083776	2	108.210197	1	54.026321
O	2	1.422812	1	112.381504	6	-114.048824
O	22	1.383062	2	110.405183	1	-52.181889
C	22	4.662963	2	138.133880	1	49.083905
C	24	1.531613	22	49.574656	2	-86.691564
C	25	1.534312	24	110.779818	22	-50.491620
C	26	1.515968	25	117.813675	24	-104.465478
C	25	1.525964	24	110.521111	22	71.834354
C	27	1.522010	26	114.348667	25	-65.052494
O	28	1.207283	25	122.134158	24	-36.348160
O	29	1.203700	27	123.261770	26	13.871895
N	28	1.344150	25	114.758524	24	143.150111
N	29	1.347442	27	114.802742	26	-167.973777
H	24	1.085889	22	115.977021	2	177.818362
H	24	1.084462	22	135.823387	2	-8.686370
H	24	1.082001	22	62.429169	2	79.286249
H	25	1.081078	24	109.177641	22	-169.947612
H	26	1.081008	25	112.099929	24	27.200079
H	23	1.206681	22	100.339259	2	142.965786
H	27	1.089994	26	109.901997	25	55.831328
H	27	1.085051	26	109.458108	25	172.406805
H	32	0.998022	28	119.267137	25	18.111613
H	33	0.995654	29	118.160174	27	176.860803
H	33	0.993379	29	122.336656	27	10.234420
H	32	0.995868	28	117.364034	25	171.269985

Tabela C15 – Matriz Z para a estrutura do estado de transição da reação 3 caminho2, PAM2_Reação3_2_TS, otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
C						
C	1	1.530100				
C	2	1.526901	1	111.512102		
C	3	1.543109	3	113.908198	1	174.898661
C	4	1.517592	3	111.672988	2	145.419901
C	2	1.542501	1	108.003411	3	-121.830756
N	5	1.352263	4	114.172753	3	-73.731196
N	6	1.336356	2	116.121724	1	-75.344311
O	6	1.206586	2	120.660591	1	101.818621
O	5	1.201216	4	122.758287	3	106.384414
H	1	1.082037	2	110.890415	3	-177.502079
H	1	1.081529	2	110.607283	3	-56.339354
H	1	1.084043	2	109.285603	3	62.951777
H	8	0.999157	6	123.375117	2	1.203583
H	8	0.995330	6	117.448204	2	174.666082
H	7	0.994740	5	118.169652	4	173.369309
H	7	0.997189	5	121.069486	4	8.083055
H	4	1.080356	3	110.612105	2	-94.667562
H	4	1.082804	3	110.554471	2	24.551693
H	3	1.081198	2	107.281458	1	-62.250190
H	3	1.083656	2	108.360648	1	52.830721
O	2	1.426908	1	112.050321	6	-114.240007
O	22	1.368734	2	111.021577	1	-55.643627
C	23	3.300965	22	106.289134	2	96.078473
C	24	1.518147	23	47.714372	22	82.441751
C	25	1.538441	24	113.607106	23	115.754785
C	26	1.533301	25	115.990327	24	-108.549118
C	25	1.519828	24	113.235476	23	-104.056501
C	27	1.519157	26	113.735182	25	-77.158918
O	28	1.210781	25	120.003015	24	21.239925
O	29	1.205528	27	122.044007	26	-21.871545
N	28	1.340973	25	117.530139	24	-159.835951
N	29	1.347324	27	115.780991	26	162.891288
H	24	1.084971	23	85.024384	22	-154.243651
H	24	1.078002	23	84.289730	22	-44.282334
H	24	1.087504	23	157.336674	22	79.679757
H	23	1.214473	22	102.658434	2	120.044136
H	26	1.084582	25	107.257273	24	11.431999
H	26	1.080896	25	110.861307	24	127.029556
H	27	1.084786	26	111.287685	25	48.274030
H	27	1.087154	26	108.669847	25	165.174178
H	32	1.000539	28	121.328034	25	-18.516659
H	33	0.996401	29	117.102219	27	-174.656373
H	33	0.993821	29	121.008632	27	-20.092740
H	32	0.996229	28	115.748074	25	-170.760815

Tabela C16 – Matriz Z para a estrutura da acrilamida, otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
C						
C	1	1.318414				
C	2	1.494076	1	120.627591		
N	3	1.355436	2	114.794054	1	179.292586
H	4	0.992665	3	122.389184	2	-9.143313
H	4	0.994939	3	117.909493	2	-174.996620
O	3	1.200009	2	122.966335	1	-1.440627
H	1	1.073989	2	120.466021	3	0.066798
H	1	1.074783	2	121.681188	3	-179.983637
H	2	1.076829	1	121.111076	3	-179.899910

Tabela C17 – Matriz Z para a estrutura do PAM3_Radical, otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
C						
C	1	1.504801				
C	2	1.547160	1	110.961016		
C	3	1.538241	2	115.589634	1	175.174128
C	4	1.537962	3	110.295958	2	177.001332
C	5	1.542287	4	114.418543	3	-175.209299
C	2	1.527448	1	113.556797	3	-124.949737
C	4	1.525446	3	109.313817	2	-60.695661
C	6	1.521591	5	113.399557	4	-93.901523
O	9	1.197862	6	121.026552	5	-68.250634
N	9	1.360189	6	116.364976	5	114.926346
H	11	0.997034	9	115.189960	6	-168.828987
H	11	0.995447	9	119.360861	6	-24.254906
H	6	1.085754	5	110.792807	4	32.230007
H	6	1.083488	5	108.765499	4	149.764031
H	5	1.082704	4	110.198963	3	61.086958
H	5	1.085465	4	107.233697	3	-55.196193
H	4	1.083411	3	109.206910	2	58.388744
H	3	1.084159	2	107.731323	1	53.846764
H	3	1.086427	2	108.908484	1	-62.059566
H	2	1.087496	1	108.616043	3	119.139496
H	1	1.074803	2	119.616967	7	-152.713898
H	1	1.076213	2	119.954995	7	48.021152
O	8	1.199372	4	121.643154	3	-68.232788
O	7	1.206873	2	121.440497	1	-148.489345
N	7	1.345883	2	116.837455	1	34.247418
N	8	1.362622	4	115.650352	3	113.563937
H	26	0.995334	7	118.409470	2	179.104206
H	26	0.992759	7	122.390580	2	-6.056798
H	27	1.000025	8	117.359054	4	-28.462969
H	27	0.998337	8	114.593659	4	-168.541755

Tabela C18 – Matriz Z para a estrutura do PAM4_Radical, otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
C						
C	1	1.510946				
C	2	1.541894	1	111.227120		
C	3	1.539795	2	116.231026	1	147.701734
C	4	1.548171	3	109.290424	2	-172.695047
C	5	1.538773	4	115.684259	3	172.702411
C	6	1.538222	5	110.249597	4	176.974277
C	7	1.542326	6	114.517051	5	-175.068766
C	2	1.529166	1	107.502828	3	-123.972197
C	4	1.526843	3	117.657518	2	62.541960
C	6	1.525179	5	109.272308	4	-60.778265
C	8	1.521437	7	113.451984	6	-93.455481
O	12	1.197971	8	121.077116	7	-68.788520
N	12	1.360425	8	116.361204	7	114.328083
H	14	0.997013	12	115.163167	8	-168.783616
H	14	0.995507	12	119.326307	8	-24.292772
H	8	1.085739	7	110.771527	6	32.661568
H	8	1.083461	7	108.731566	6	150.185246
H	7	1.082789	6	110.192432	5	61.158375
H	7	1.085287	6	107.174953	5	-55.090317
H	6	1.083440	5	109.327507	4	58.403359
H	5	1.084157	4	108.024474	3	51.506856
H	5	1.085911	4	108.884604	3	-64.624967
H	4	1.084332	3	107.627503	2	-55.145498
H	3	1.083183	2	109.000894	1	-84.919343
H	3	1.083818	2	107.537995	1	29.552708
H	2	1.092106	1	108.497566	9	-116.541434
H	1	1.074176	2	119.414668	9	-165.248757
H	1	1.074314	2	121.073953	9	28.684209
O	11	1.199631	6	121.715534	5	-67.427811
O	10	1.209375	4	120.292262	3	-144.521043
O	9	1.203729	2	122.877940	1	96.700702
N	10	1.347365	4	117.964091	3	40.978812
N	11	1.363554	6	115.679364	5	114.405271
N	9	1.347227	2	115.176845	1	-81.224941
H	35	0.993023	9	122.723004	2	-2.178159
H	35	0.995422	9	118.631078	2	175.830788
H	33	0.996847	10	115.683822	4	-176.876939
H	33	0.996822	10	121.333327	4	-27.032673
H	34	1.000175	11	117.067152	6	-29.485522
H	34	0.998397	11	114.392289	6	-168.621021

Tabela C19 – Matriz Z para a estrutura do estado de transição da reação de formação da acrilamida, otimizada com o modelo HF/6-31G(d).

	Distâncias(Å)		Ângulos(°)		Diedros(°)	
C						
C	1	1.393652				
C	2	2.202893	1	105.197887		
C	3	1.516344	2	117.242812	1	173.638131
C	4	1.556920	3	108.402508	2	-163.903275
C	5	1.538503	4	116.476393	3	172.202650
C	6	1.538852	5	109.905529	4	179.282946
C	7	1.542363	6	114.514886	5	-175.298217
C	2	1.493275	1	117.767284	3	-108.024975
C	4	1.527020	3	117.216905	2	72.035663
C	6	1.524407	5	109.412689	4	-58.626394
C	8	1.521456	7	113.367386	6	-93.760535
O	12	1.198034	8	121.073607	7	-68.371945
N	12	1.360144	8	116.359308	7	114.673059
H	14	0.996978	12	115.228849	8	-168.994183
H	14	0.995450	12	119.349759	8	-24.163264
H	8	1.085631	7	110.800690	6	32.354258
H	8	1.083477	7	108.749612	6	149.912364
H	7	1.082817	6	110.231677	5	60.950670
H	7	1.085330	6	107.173878	5	-55.286502
H	6	1.082078	5	109.339191	4	60.710760
H	5	1.083663	4	107.462621	3	50.976989
H	5	1.085965	4	108.583278	3	-64.717909
H	4	1.084581	3	108.555780	2	-46.845294
H	3	1.077317	2	99.547416	1	-58.045645
H	3	1.076835	2	94.206793	1	55.194261
H	2	1.076647	1	118.282571	9	-149.759924
H	1	1.073998	2	120.877064	9	167.909065
H	1	1.072940	2	120.388744	9	-18.118537
O	11	1.199699	6	121.834722	5	-65.500309
O	10	1.208225	4	120.110869	3	-156.808523
O	9	1.205101	2	122.400276	1	36.495823
N	10	1.350801	4	118.416896	3	28.649903
N	11	1.363913	6	115.548155	5	116.361972
N	9	1.350804	2	115.399634	1	-145.365728
H	35	0.993090	9	122.359208	2	10.767460
H	35	0.995456	9	118.128686	2	176.566858
H	33	0.997187	10	114.802621	4	-175.826058
H	33	0.995530	10	121.015361	4	-30.724093
H	34	0.999817	11	116.693165	6	-29.814952
H	34	0.998360	11	114.446735	6	-168.809369