GIOVANA CRISTINA LIUTTI

Estudo do emprego de radicais sulfato na degradação de compostos fenólicos

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química (Química Analítica)

Orientador(a): Prof. Dr. Renato Sanches Freire

São Paulo
2007

Nome da Pós-Graduanda: Giovana Cristina Liutti

Título da Dissertação de Mestrado: Estudo do emprego de radicais sulfato na degradação de compostos fenólicos.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em .Química Analítica.....

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

GIOVANA CRISTINA LIUTTI

Estudo do emprego de radicais sulfato na degradação de compostos fenólicos

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
01/10/2007

Aos meus pais, Valdenir e Geny, pelo amor e paciência dedicados a mim. Aos meus irmãos, Giovani, Marcela e Vinicius. Aos meus avós Conrado e Yolanda...amo muito todos vocês.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Renato pela orientação, incentivo e apoio durante todo esse trabalho. Obrigada por contribuir para meu aperfeiçoamento profissional e pessoal.

Ao meu namorado Ronaldo (Jota) por todo carinho, atenção e suporte sem os quais a trilha teria sido muito mais difícil. Aos meus grandes amigos do GPQA, especialmente Denise, Tilana, Fernando, Ervin ...agradeço pelas inúmeras vezes que me ouviram e aconselharam.

Lisi, Thiago, Mauro, Luciana, Luis, Tati...pessoas que me ensinaram e ajudaram. Saibam que é com enorme carinho que levarei vocês pela vida.

Aos meus amigos Karla, Marli, Rodolpho, Fabrício, Márcio, Carol, Aline, Alberto, João Victor e Pedro.

Aos professores e amigos Carolina Giongo (USP/LESTE) e Daniel Rettori (UNIBAN), pessoas com quem tive o prazer de trabalhar.

Aos professores do GPQA, Reinaldo Bazito e Paola Corio pelo apoio material e ensinamentos transmitidos.

A nossa querida Céia, por manter nossas instalações em condições tão limpas e agradáveis.

Aos funcionários do IQ-USP, especialmente ao Milton, Emiliano e Marcelo.

Ao CNPq pela bolsa.

A Pró-Reitoria de Pesquisa da USP e FAPESP pelo apoio financeiro.

RESUMO

Liutti, G. C. **Estudo do emprego de radicais sulfato na degradação de compostos fenólicos**. 2007. 52p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química Analítica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho de mestrado descreve a avaliação do emprego de radicais sulfato ($SO_4^{2-\cdot}$), obtidos a partir do oxidante persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$), na degradação de soluções aquosas de fenol. A deterioração dos recursos hídricos tem assumido um caráter preocupante uma vez que as demandas deste bem estão se tornando cada vez maiores. Dentre os compostos responsáveis pela degradação da qualidade dos sistemas aquáticos, destacam-se os compostos orgânicos poluentes como os organoclorados, organofosforados, carbamatos, triazinas, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, fenólicos, etc. Dentre esta série de compostos poluentes, atenção especial tem sido dada ao fenol devido as grandes quantidades em que são gerados e pela diversidade tipos de atividades produtivas que o empregam.

Assim, este trabalho avaliou a aplicação de radical SO_4^{2-} na degradação do fenol. Estudos utilizando ressonância paramagnética eletrônica (EPR) mostraram que o radical SO_4^{2-} é a principal espécie radicalar obtida a partir da fotólise e termólise do oxidante $S_2O_8^{2-}$. A presença de radiação UV contribuiu beneficamente para a degradação do composto orgânico. Altas temperaturas como 40 ^{0}C e 70 ^{0}C também levaram a uma maior taxa na degradação do fenol devido a uma maior produção de espécies radicalares oxidantes.

Além dos processos fotoassistidos e térmicos, investigou-se também processos de geração dos radicais a partir da ativação do oxidante em diferentes pH (3,0, 5,0, 7,0 e 9,0) e também na presença de metais de transição (Co^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} e Cu^{2+}). A eficiência do processo não foi afetada pelo pH. Com relação a presença dos metais de transição na solução obteve-se um ganho na eficiência do processo principalmente com o emprego do Fe^{2+}, caracterizando a reação como uma reação do tipo Fenton.

De uma maneira geral a utilização de SO_4^{2-} na degradação de fenol mostrou-se bastante promissora para uma futura aplicação deste processo no tratamento de efluentes contendo estes compostos.

Palavras-chave: Persulfato, radicais sulfato, Fenton, degradação, EPR.

ABSTRACT

Liutti, G. C. **Study of the sulphate radicals use in the degradation of phenolic compounds.** 2007. 52p. Masters Thesis Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work describes the evaluation of radicals sulphate ($SO_4^{2-\cdot}$), obtained from the oxidant potassium persulphate ($K_2S_2O_8$), in the degradation of phenol aqueous solutions.

The deterioration of the aquatic resources has been assumed a preoccupying situation, since a time its demands has been increased constantly. Amongst many compounds in the degradation of aquatic systems quality, special attention has been dispensed to organic compounds such as organochlorinated, organophosphorated, aromatic carbamates, triazines, polynuclear hydrocarbons, phenolic, etc.

This work evaluated the application of SO_4^{2-} radicals in the degradation of phenol. Studies using electron paramagnetic resonance (EPR) showed that SO_4^{2-} is the main radical species obtained by the $S_2O_8^{2-}$ oxidant photolysis and thermolysis. The presence of UV radiation contributed to improve phenol degradation due to the increase in oxidant radicals production. Higher temperatures (40 ^{0}C and 70 ^{0}C) have also led to an increment in the phenol degradation rate.

Beyond the photoassisted and thermal processes, it was also investigated processes of radicals' generation from the activation of the oxidant in different pH (3.0, 5.0, 7.0 and 9.0) and also in the presence of transition metals (Co^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} and Cu^{2+}). The efficiency of the process was not affected by the pH. On the other hand, the presence of transition metals in the solution led to considerably better degradation rates, specially applying Fe^{2+}, which could be characterized as a Fenton-like reaction.

In a general way, the use of SO_4^{2-} in the phenol degradation showed promising results for its future application in the treatment of effluent containing these composites.

Keywords: Persulphate; sulphate radicals; Fenton; degradation; EPR.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS *viii*
ÍNDICE DE TABELAS *x*

1. INTRODUÇÃO 1
1.1. Poluição Ambiental 2
1.2. Tratamento de efluentes aquosos contendo poluentes orgânicos 3
1.3. Processos oxidativos avançados 7
1.4. Aplicação de radicais sulfato 12

2. OBJETIVOS 17
2.1. Objetivos específicos 17

3. PARTE EXPERIMENTAL 18
3.1. Reagentes 18
3.2. Sistemas de tratamento 19
3.3. Controle analítico 20
3.3.1. Determinação da degradação (redução de fenol) 20
3.3.2. Determinação da mineralização 20
3.3.3. Determinação do pH 21
3.3.4. Determinação da temperatura 22
3.4. Estudo dos radicais gerados a partir do ânion $S_2O_8^{2-}$ por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) 22
3.5. Avaliação da melhor razão molar de poluente:oxidante 22
3.6. Avaliação da utilização de O_2 no processo de degradação 23
3.7. Estudo do efeito do pH na eficiência do processo 23
3.8. Estudo da influência de metais de transição na degradação do fenol 24
3.9. Degradação de fenol através da ativação térmica e fotoquímica de $K_2S_2O_8$ 24

3.10. Degradação do fenol pelo processo oxidativo tipo fenton $K_2S_2O_8/Fe^{2+}$ 25

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 26

4.1 Estudo dos radicais gerados a partir do oxidante persulfato ($S_2O_8^{2-}$) 26

4.1.1 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) na identificação de radicais formados na reação 26

4.2 Parâmetros investigados no processo oxidativo via $S_2O_8^{2-}$ 31

4.2.1 Razão molar utilizada entre o poluente:oxidante 32

4.2.2 Influência da saturação de O_2 na degradação de fenol 35

4.2.3 Efeito do pH na eficiência do processo 36

4.2.4 Influência de metais de transição na degradação do fenol 40

4.2.5 Degradação de fenol pelo processo do tipo Fenton $K_2S_2O_8^{2-}$/UV 45

4.2.6 Degradação de fenol através da ativação térmica e fotoquímica de $K_2S_2O_8^{2-}$ 46

5. CONCLUSÃO 49

6. Referências Bibliográficas 51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração de uma condição ideal da reação de Fenton. 10

Figura 2: Esquema de uma condição não ideal de Fenton. 11

Figura 3: Esquema do reator utilizado nos tratamentos fotoquímicos. 19

Figura 4: Oxidação térmica do DMPO (30 mM) por ânions $S_2O_8^{-2}$ (26 mM) em soluções aquosas ácidas (pH = 3,8) monitorada por EPR. (A) Espectro obtido 4 min após mistura do DMPO com $S_2O_8^{-2}$ a 23 ^oC. (B) Espectro obtido 15 min após mistura do DMPO com $S_2O_8^{-2}$ a 23 ^oC. (C) Simulação do espectro B, a partir das constantes de acoplamento hiperfino a^N = 14.9 G e a^H_β = 14.9 G, típicas do aduto DMPO/$^\bullet$OH.[3]. (D) Espectro obtido 4 min após mistura do DMPO com $S_2O_8^{-2}$ a 47 ^oC. (E) Espectro obtido 4 min após mistura do DMPO com $S_2O_8^{-2}$ a 47 ^oC e em presença de DMSO a 5% v/v. (F) Sinal obtido para solução aquosa ácida (pH = 3,8) de DMPO a 47 ^oC. Condições do espectrômetro: frequência da microonda, 9,710 GHz; potência da microonda, 20 mW; frequência de modulação do campo, 100 kHz; amplitude de modulação do campo, 1 G; ganho, 5 x 10^5; constante de tempo, 82 ms; velocidade de verredura, 0,82 G ms^{-1}; acumulações, 1. 28

Figura 5: Oxidação fotoquímica do DMPO (30 mM) por ânions $S_2O_8^{-2}$ (26 mM) em soluções aquosas ácidas (pH = 3,8) monitorada por EPR. (A) Espectro de EPR obtido pela irradiação contínua (3,4 x 10^{-8} mol fótons 254 nm/s) do DMPO (30 mM) em presença de 26 mM de S2O8-2 (T = 23 ^oC). (B) Simulação do espectro A empregando os parâmetros de literatura para o DMPO/SO4$^{\bullet-}$ (aN = 13.83 G, aHβ = 10.10 G, aHγ = 1.42 G, aHγ = 0.83 G)[37] e para o DMPO/$^\bullet$OH (aN = 14.90 G, aHβ = 14.90 G)[37]. Nesta simulação, 69% corresponde à contribuição do aduto DMPO/SO4$^{\bullet-}$ enquanto que 31%, ao aduto DMPO/$^\bullet$OH. Condições do espectrômetro: frequência da microonda, 9,710 GHz; potência da microonda, 20 mW; frequência de modulação do campo, 100 kHz; amplitude de modulação do campo, 1 G; ganho, 5 x 10^5; constante de tempo, 82 ms; velocidade de verredura, 0,82 G ms^{-1}; acumulações, 1. 31

Figura 6: Degradação do poluente em função da razão fenol:persulfato de potássio e do tempo de tratamento. 33

Figura 7: Mineralização do fenol pelo processo oxidativo via $S_2O_8^{2-}$ na presença e na ausência de O_2. 35

Figura 8: Porcentagem de degradação do fenol em função do pH da solução e utilizando dois diferentes processos de oxidação. 37

Figura 9: Mineralização de uma solução de fenol 0,0260 mol L^{-1} pelo processo $K_2S_2O_8$/UV, na ausência e na presença de diferentes metais de transição. 41

Figura 10: Efeito da concentração diferentes metais de transição na eficiência do processo $K_2S_2O_8$ na degradação do fenol. 43

Figura 11: Degradação do fenol utilizando os processos $K_2S_2O_8$/UV e H_2O_2/UV e o metal Fe^{2+} em diferentes concentrações. 44

Figura 12: : Mineralização do fenol utilizando o processos tipo Fenton $K_2S_2O_8/Fe^{2+}$ em diferentes razões molares de oxidante:metal. 45

Figura 13: Mineralização do fenol em diferentes temperaturas. 46

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Potencial de redução de alguns agentes oxidantes. 8

Tabela 2: Potenciais Padrão de Redução de Radicais Inorgânico. 13

1. INTRODUÇÃO

1.1. POLUIÇÃO AMBIENTAL

Nos últimos anos, o homem vem se defrontando com uma série de problemas globais, dentre eles, destacam-se os ambientais. Infelizmente, os episódios de contaminação ambiental têm sido cada vez mais freqüentes e críticos, especialmente os correlacionados com o uso e preservação dos recursos hídricos. A degradação da qualidade das águas superficiais e subterrâneas (principalmente as classificadas como doce) tem assumido um caráter preocupante, uma vez que esta substância é essencial para a manutenção das atividades biológicas de todos os seres vivos de nosso planeta e também é insumo básico da maior parte das atividades produtivas antropogênicas (agrícolas ou industriais). O quadro tem se tornado crítico nas últimas décadas, pois as demandas deste bem estão se tornando cada vez maiores, devido, dentre outros fatores, ao crescimento exponencial da população humana e aos grandes volumes de água utilizados nos processos produtivos[1,2].

Assim, a contaminação dos recursos hídricos pode ser fruto de uma ampla gama de atividades antrópicas. Dentre estas atividades, destacam-se os processos produtivos industriais. Tal segmento, indiscutivelmente, adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea, pois além de fornecer produtos para suprir parte das necessidades básicas humanas, tem produzido e atendido demandas por produtos que proporcionam uma série de confortos e bem-estares[1]. Uma conseqüência de tal modelo é o provável esgotamento dos recursos naturais de nosso planeta e a inerente geração de resíduos. Este último aspecto deve-se, dentre outros fatores, a ineficiência inerente dos diferentes processos de transformação, uma vez que a obtenção de produtos a partir de

reagentes não é 100% eficaz, estando intrinsecamente associada com a presença de uma porcentagem dos reagentes que mantém a forma original, além da geração de subprodutos, em maior ou menor escala dependendo do processo[1].

Não menos importante, é a contaminação de corpos d´água e aqüíferos freáticos por suprimentos/defensivos agrícolas (e seus subprodutos) e pelo lançamento de esgotos domésticos. No primeiro caso, estimativas apontam que o setor agropecuário é responsável por 70% do consumo de água em nosso país[3]. Já os esgotos domésticos costumam apresentar uma carga orgânica significativa e uma série de organismos patogênicos, com o agravante que os grandes centros urbanos do Brasil coletam e tratam, em média, somente 30% de seus esgotos domiciliares[3].

Embora a água seja um recurso natural renovável, ou seja, independente de seu uso, no final ela deveria ser restituída ao ambiente, os recursos hídricos que são mais facilmente acessíveis, e passiveis de utilização sem muitas etapas de pré-tratamento, têm se tornado cada vez mais escassos, o que tem aumentado a quantidade de grandes cidades e/ou regiões com limitações freqüentes ou sistemáticas em seu abastecimento/fornecimento de água potável[1,4].

Baseado neste panorama e no preceito de desenvolvimento sustentável consolidado pela Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento da Organização das Nações Unidas em 1987[5], o qual estabelece que as necessidades da presente geração devam ser supridas sem comprometer a habilidade das gerações futuras de suprir suas próprias necessidades, há uma crescente busca pelo desenvolvimento de métodos alternativos que minimizem a geração ou permitam uma depuração adequada dos resíduos antrópicos[6].

1.2. TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS CONTENDO POLUENTES ORGÂNICOS

A matéria orgânica presente em efluentes aquosos industriais, de maneira simplificada, pode ser classificada como biodegradável ou não biodegradável (também referida como inerte). Ao contrário do pressuposto pelo senso comum, o fato de ser biodegradável não implica que este tipo de matéria seja necessariamente ambientalmente compatível ou inofensiva. De fato a maior parte dos tristes episódios sobre mortandade generalizada de peixes em corpos d´água, tão frequentemente reportados pela mídia, devem-se ao lançamento de material orgânico biodegradável em quantidades que alteram o equilíbrio entre os organismos do ambiente aquático. Neste caso, geralmente, a decomposição da matéria biodegradável é realizada por microorganismos (principalmente bactérias) que se utilizam do material orgânico como fonte de nutrientes para seu anabolismo e metabolismo. Com uma grande disponibilidade energética, devido à carga orgânica despejada, estes organismos costumam se reproduzir com muita rapidez (crescimento exponencial). Grande parte destes organismos é aeróbia (utilizam O_2 como aceptor de elétrons durante o processo de respiração), assim quanto maior for a quantidade de matéria orgânica introduzida na água, maior será a população destes organismos e maior, portanto, a quantidade de oxigênio que irão consumir. Em alguns casos, os níveis de oxigênio dissolvido, podem ficar abaixo do mínimo necessário para manter boa parte das espécies, principalmente os peixes que, em sua maior parte, necessitam de níveis de oxigênio dissolvido superiores a 2 mg L^{-1} [7].

Uma maneira relativamente simples para se evitar o quadro acima descrito é aplicar um tratamento biológico prévio a descarga dos efluentes nos

corpos d´água. Tais tratamentos baseiam no mesmo princípio acima relatado, ou seja, metabolização da matéria orgânica poluente por microorganismos (aeróbios, anaeróbios ou facultativos) sob condições controladas, por exemplo, fornecimento constante de oxigênio no caso de processos aeróbios. Tais processos costumam ser extremamente eficientes na remoção de matéria orgânica biodegradável, sendo, incontestavelmente, o tipo de tratamento mais empregado pelas indústrias e empresas de saneamento[1].

Apesar desta eficiência e de seu baixo custo, os tratamentos baseados em processos biológicos têm algumas desvantagens, dentre elas destacam-se: necessidade de uma grande área territorial para sua implementação; dificuldade no controle da população de microrganismos, que requer um rigoroso acompanhamento das condições ótimas de pH, temperatura e nutrientes; tempo relativamente longo para que os efluentes atinjam os padrões exigidos. Além disso, discretas diferenças na estrutura dos compostos, ou na composição dos efluentes, são bastante significativas para o bom funcionamento de um determinado sistema biológico[1].

Talvez a limitação a mais importante deste tipo de tratamento seja com relação aos compostos orgânicos não biodegradáveis, tal como o nome sugere estes compostos resistem à degradação biológica, mantendo-se incólumes ao longo dos processos biológicos. Este comportamento recalcitrante pode ser devido a, dentre outras características, baixa reatividade dos poluentes, ausência de mecanismos bioquímicos para sua metabolização (compostos xenofóbicos) ou elevada toxicidade[8].

Várias classes de compostos orgânicos podem se enquadrar nesta categoria, com destaque para os compostos sintetizados com objetivo de serem

empregados como pesticidas e fármacos antibióticos, ou seja, desenvolvidos para eliminar microorganismos. Do ponto de vista químico, estes compostos podem ser organoclorados, organofosforados, carbamatos, triazinas, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, fenólicos, etc.

Dentre estes compostos, neste trabalho, especial atenção foi dada os compostos fenólicos. Fenóis e seus derivados, como os clorofenóis e compostos aromáticos relacionados, são conhecidos devido o seu elevado espectro toxicológico e por serem comuns em efluentes industriais de atividades como: produção de plásticos, corantes, tintas, drogas, antioxidantes, polímeros sintéticos, resinas, pesticidas, detergentes, desinfectantes, refinarias de óleo e de papel e celulose[9].

Fenóis substituídos como cloro e nitrofenóis são altamente tóxicos para o homem e organismos aquáticos. Estas duas classes fenólicas são produtos de degradação de pesticidas organofosforados e fenoxi-ácidos clorados. Estes compostos podem afetar o odor e o sabor de água e alimentos, mesmo em pequenas concentrações (menor que 1 ppm). Além disso, a facilidade de penetração na pele e membranas celulares propicia a percolação dos mesmos na cadeia alimentar gerando, efeitos de genotoxicidade, hepatotóxicos e mutagênicos, além de afetarem as velocidades das reações biocatalisadas em processos como a fotossíntese e a respiração[10]. O grande potencial poluidor associado a esta classe de compostos gerou a formulação de diretrizes reguladoras dos limites de exposição dos organismos vivos aos fenóis. Desta forma, os compostos fenólicos e seus derivados figuram na lista de substâncias perigosas e poluentes prioritários da EC (Comissão Européia) e da EPA (Agência de Proteção Ambiental Norte Americana). A diretiva 80/778 EEC da Comunidade

Econômica Européia, por exemplo, determinou como concentração máxima permitida, para todos os tipos de fenóis em meio aquoso, o valor de 0,5 mg L^{-1} e de 0,1 mg L^{-1} para fenóis individuais[11].

Além de altamente tóxicas (determinando efeitos carcinogênicos, teratogênicos, mutagênicos e neurológicos), estas substâncias apresentam outras características que as tornam danosas ao meio ambiente, como sua persistência ambiental, ou seja, uma vez que estes compostos tenham sido lançados ao meio ambiente, podem levar muitos anos para serem degradados naturalmente. Devido a sua natureza lipossolúvel, podem se acumular em organismos vivos, sendo incorporados nas cadeias alimentares. Desta maneira, os níveis de concentração na gordura aumentam à medida que os animais se alimentam uns dos outros[12].

Além destas características de relevância ambiental, também escolheu-se os compostos fenólicos como poluentes modelo devido à farta literatura a respeito de uma ampla gama de processos de tratamento empregados na degradação de fenol, com grande disponibilidade de informações a respeito do mecanismo (principais subprodutos e cinética de reação) e eficiência de degradação.

Diante das características destes compostos e dos efeitos adversos que estes podem causar no meio ambiente, têm-se buscado tratamentos capazes de mineralizar totalmente estes compostos recalcitrantes, ou seja, degrada-los a CO_2 e H_2O[1,13,14]. Outra possibilidade admitida é a obtenção do aumento da biodegradabilidade destes compostos, ou seja, os processos alternativos seriam empregados buscando promover modificações na estrutura química dos poluentes que permitissem sua efetiva metabolização por microorganismos[14].

Neste contexto, processos oxidativos avançados (POA), têm-se destacado por serem eficientes na oxidação química de uma série de compostos

poluentes, e estão ganhando significativa importância nos tratamentos de espécies químicas poluentes[1, 15].

1.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A oxidação química de compostos poluentes pode ser promovida por agentes oxidantes ordinários, tais como: Cl_2, H_2O_2, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, etc. Entretanto, o emprego destas espécies no tratamento de águas (residuárias ou não) tem apresentado algumas desvantagens. Alguns destes compostos não têm um potencial de redução muito elevado (Tabela 1), sendo que em alguns casos, termodinamicamente não são capazes de oxidar determinadas classes de poluentes. Ou ainda, podem oxidá-las parcialmente, por exemplo, quando se emprega oxidantes a base de cloro, processo onde freqüentemente observa-se a geração de subprodutos clorados, que podem ter características tóxicas mais acentuadas que os poluentes originais[6]. Mesmo que não gerem subprodutos a partir do poluente, algumas destas espécies são intrinsecamente tóxicas, caso dos compostos a base de metais de transição[16].

Apresentando-se com uma alternativa às limitações acima descritas, os POA têm sido muito estudados, desde o final do século passado, visando promover a degradação de compostos poluentes refratários à decomposição biológica de uma forma mais eficiente[1,17,18]. A principal característica destes processos é a geração de espécies oxidantes, principalmente o radical hidroxila, capazes de oxidar uma ampla gama de compostos orgânicos, idealmente até CO_2, H_2O e dependendo do precursor, outros resíduos iônicos inorgânicos como cloretos e nitratos, que são considerados ambientalmente aceitáveis, desde que sua concentração final não seja alta[15].

TABELA 1. Potencial de redução de alguns agentes oxidantes[6].

Semi-reações	**Potencial de Redução (V)**
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2\ F^-$	2,87
$^{\cdot}OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,33
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2,07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O_2$ (ácido)	1,76
$HOCl + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$	1,49
$MnO_4^- + H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + H_2O$	1,68
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36
$O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$	1,68
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,07
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0,40

O radical hidroxila, devido ao seu elevado potencial de redução ($E^0 \approx$ 2,3 V)[19-21], pode ser empregado na oxidação de uma ampla variedade de compostos poluentes[17,19] (reage de forma pouco seletiva). Além disso, devido a sua elevada reatividade, seu tempo de meia-vida vida é relativamente curto (na ordem de ns à ms, dependendo das condições reacionais), tal característica é vantajosa do ponto de vista de aplicação ambiental, já que minimiza a presença remanescente do agente oxidante após as metas de degradação dos poluentes alvos terem sido atingidas.

Outra característica dos radicais hidroxilas, que os tornam muito eficientes para degradar compostos poluentes, é a sua rápida cinética de reação, para uma

série de compostos orgânicos observa-se constantes entre 10^6 e 10^{10} L mol^{-1} s^{-1}, ou seja, atingem valores da mesma ordem de grandeza da constante de difusão do $^{\cdot}OH$ em meio aquoso (k_{dif} = 7 x10^9 L mol^{-1} s^{-1})[20]. Em suma, os radicais hidroxila reagem rapidamente com vários poluentes sem serem intrinsecamente poluentes (os principais produtos finais de sua autodecomposição são oxigênio e água[17,21]). Tais características impulsionaram o estudo e desenvolvimento de uma série de processos para a geração desta espécie visando sua aplicação na degradação de compostos poluentes. Dentre estes métodos de geração, destacam-se os processos químicos (ozonização, Fenton, etc), eletroquímicos e fotoquímicos (radiação UV, fotocatálise, etc). Na prática, há uma predominância por processos híbridos (homogêneos ou heterogêneos) tais como: H_2O_2/UV, H_2O_2/Fe^{2+}/UV, O_3/UV, TiO_2/UV, etc.

A escolha de qual método empregar no tratamento de poluentes vai depender, dentre outros fatores, da natureza desta espécie poluente; da matriz na qual se encontra a espécie; do grau de transformação que se almeja infligir sobre a mesma; da tolerância aos subprodutos gerados durante o tratamento; além de aspectos econômicos com relação aos custos (incluindo gasto energético, insumos e infra-estrutura).

O processo baseado na reação de Fenton (e suas variações), descrita na Equação 1, tem apresentado uma boa razão entre as variáveis acima descritas, tendo sido empregado eficientemente na degradação de uma série de diferentes classes de poluentes[11,22].

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + {}^{\cdot}OH \qquad (1)$$

Em 1881, Fenton descreveu as propriedades fortemente oxidantes de uma mistura de peróxido de hidrogênio com sais ferrosos. Esta mistura ficou conhecida como reagente de Fenton. Inicialmente Fenton aplicou esta reação na oxidação de ácidos orgânicos, tais como: fórmico, glicólico, lático, tartárico, benzóico, pícrico, etc[23].

Na ausência de sais ferrosos, a decomposição de peróxido de hidrogênio se processa a taxas muito lentas, com pouca ou nenhuma oxidação de ácidos orgânicos. Entretanto, na presença de Fe^{2+} a decomposição do H_2O_2 é acelerada significativamente, levando a formação de espécies oxidantes capazes de interagir com uma ampla gama de compostos.

Conforme apresentado na Figura 1, em uma reação ideal de Fenton, os íons férricos formados a partir da reação dos íons ferrosos com o peróxido de hidrogênio são regenerados a íons ferrosos, que voltam a reagir com o oxidante, completando o ciclo catalítico. Desta forma, quantidades adicionais do íon ferroso são dispensadas devido a reciclagem deste que ocorre durante a reação[24].

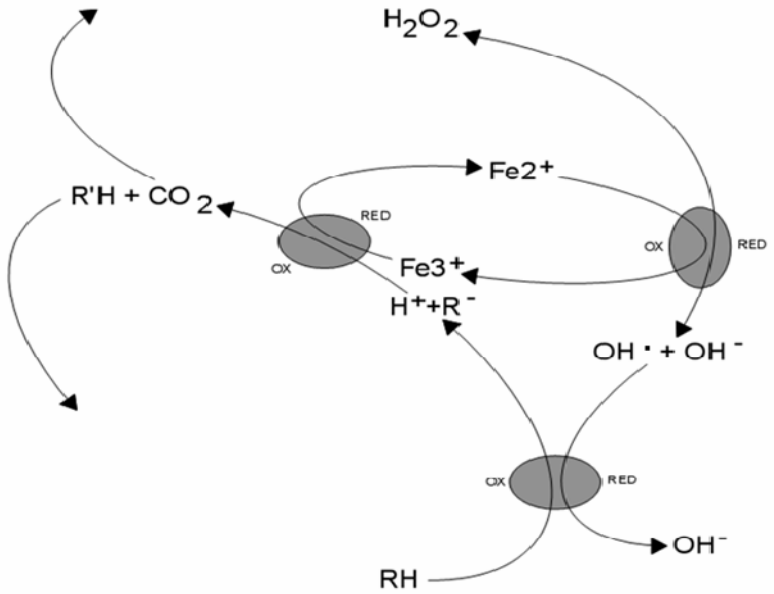


Figura 1. Ilustração de uma condição ideal da reação de Fenton. R': composto orgânico[25].

No entanto, as condições reacionais devem ser rigorosamente controladas, pois uma limitação da reação de Fenton é o valor do pH, uma vez que a reação se processa eficientemente apenas em baixos valores de pH (2,0 - 4,0)[24,25].

Para meios menos ácidos, ocorre à formação de precipitados coloidais de Fe^{3+}, o que exige também um processo adicional para remover o lodo formado. A Figura 2 ilustra uma situação em que íons ferrosos reagem com o oxidante gerando radicais hidroxila e se oxidam a íons férricos.

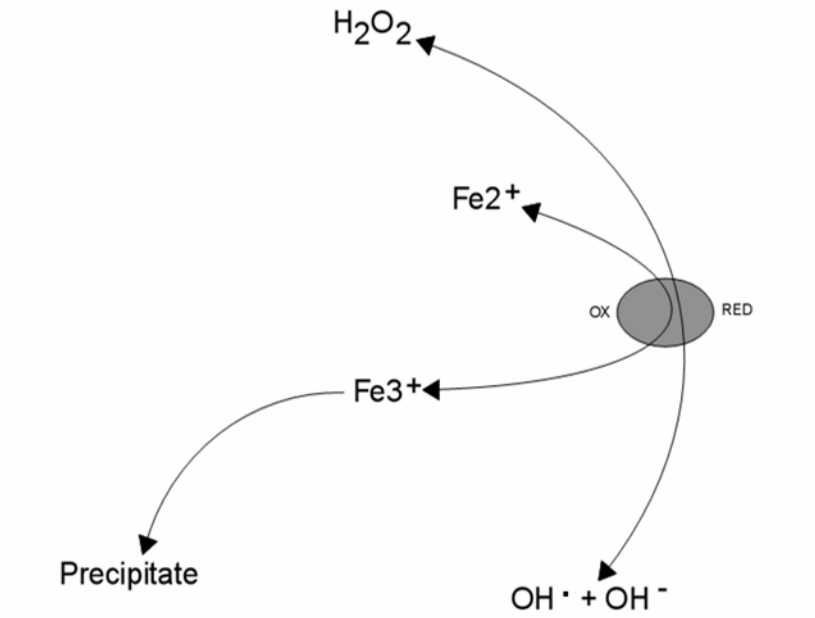


Figura 2. Esquema de uma condição não ideal de Fenton[25].

Recorrendo-se a utilização de sistemas assistidos por radiação ultravioleta pode-se obter um incremento na eficiência da reação de Fenton. Isto ocorre devido à geração de quantidades adicionais de radicais hidroxila por foto-redução dos íons férricos formados durante a reação[23]. Uma das principais vantagens do emprego da reação foto-Fenton é que pode-se utilizar fontes de irradiação menos energéticas. Enquanto a geração de radicais hidroxila a partir de

H_2O_2 necessita de energia correspondente a comprimentos de onda de 254 nm, pelo processo foto-Fenton estas espécies são formadas na região visível (410 nm)[26].

Alterações deste processo, envolvendo o uso de diferentes espécies metálicas, agentes complexantes, radiações com diferentes comprimentos de onda e variações nas condições experimentais tem sido intensivamente estudadas[15,23]. Um sistema correlato, que tem despertado muita atenção, é o que envolve a geração de espécies radicalares a partir de persulfatos na presença ou não de espécies metálicas catalisadoras e radiação UV-Vísivel[15,22].

1.4. APLICAÇÃO DE RADICAIS SULFATO

Em 1956, Ball e Eduards reportaram pela primeira vez a geração de radicais sulfato, baseada na decomposição de peroxomonosulfato mediada pelo metal de transição Co^{2+}. O alto poder oxidante deste sistema tem impulsionado estudos a respeito da cinética e mecanismos desta associação oxidante/metal, principalmente na biologia e na química devido à alta reatividade dos radicais gerados. Na biologia, a pesquisa acerca deste sistema oxidativo é centrada na aplicação dos radicais livres para realizar a clivagem do DNA. Já na química, o sistema tem sido investigado, dentre outros com o objetivo de substituir o cloro no branqueamento da polpa em indústrias papeleiras[22].

Como citado, os radicais sulfato são espécies altamente reativas, e vêm demonstrando eficiência na degradação de vários compostos orgânicos como os fenóis[24]. Em alguns casos, estes radicais têm provado ser mais eficientes que os radicais hidroxila. Em meio ácido, apresentam o mesmo valor de potencial de redução que os radicais hidroxila, mas em pH alcalino são oxidantes mais enérgicos (Tabela 2)[27].

Tabela 2. Potenciais Padrão de Redução de Radicais Inorgânicos[20].

$SO_4^{\bullet -} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2,5 - 3,1 V
$OH^{\bullet} + e^- \rightarrow OH^-$	1,8 V
$OH^{\bullet} + e^- + H^+ \rightarrow H_2O$	2,38 - 2,7 V

Os radicais sulfato conduzem reações de oxidação em cadeia e podem também levar a geração de outros tipos de radicais, como por exemplo os radicais hidroxila[28]conforme apresentado na reação 2 e 3[29].

Em todos os valores de pH: $SO_4^{\cdot -} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + {}^{\cdot}OH + H^+$ (2)

Em pH alcalino: $SO_4^{\cdot -} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + {}^{\cdot}OH$ (3)

A literatura tem reportado algumas alternativas de geração destes radicais baseadas na decomposição dos reagentes oxidantes peroxomonosulfato (HSO_5^-) e do persulfato ($S_2O_8^{2-}$).

O peroxomonosulfato (HSO_5^-) é um forte oxidante, mas quando associado com metais de transição seu poder oxidante é aumentado devido à formação dos radicais sulfato. Estas reações são conhecidas por reações do tipo-Fenton, devido a sua semelhança com a reação de Fenton. As espécies radicalares possivelmente formadas estão representadas nas reações 4, 5 e 6, e dependem do metal utilizado e de seu estado de oxidação[15].

$HSO_5^- + e^- \rightarrow SO_4^{\cdot -} + OH^-$ (4)

$HSO_5^- + e^- \rightarrow SO_4^{2-} + OH^{\cdot}$ (5)

$HSO_5^- \rightarrow SO_5^{\cdot -} + H^+ + e^-$ (6)

Utilizando o metal Co^{2+} na ativação do oxidante peroxomonosulfato, Anipsitakis e Dionysiou obtiveram na degradação de compostos carcinogênicos (como 2,4-diclorofenol e atrazina) maior eficiência que a obtida utilizando o processo Fenton, mesmo em pH favorável ao processo Fenton (pH 3,0). Além disso, o sistema Co^{2+}/HSO_5^- foi eficaz na degradação destes compostos numa ampla faixa de pH (de 2,0 a 8,0) na presença ou não de tampões. Desta forma, a aplicação deste processo pode possibilitar a eliminação de etapas de correção de pH, como deve ser feito quando se utiliza a reação de Fenton[15].

Outro mecanismo de geração dos radicais sulfato é baseado na utilização do ânion persulfato ($S_2O_8^{2-}$), que é um poderoso oxidante. Apesar do ânion persulfato por si só ser um oxidante potente (E^0=2,01 V)[29], a taxa de reação com compostos recalcitrantes é cineticamente lenta. Entretanto, a cinética de oxidação com persulfato pode ser intensificada pela geração de radicais sulfato[24] uma vez que estes radicais são oxidantes mais enérgicos do que o ânion persulfato, apresentam potencial de redução de 2,6 V. Desta forma, os radicais sulfato apresentam maior reatividade perante compostos poluentes do que o ânion persulfato[29].

O ânion persulfato, em meio ácido, pode levar a formação de radicais sulfato conforme as reações 1 e 2[29].

$$S_2O_8^{2-} + H^+ \rightarrow HS_2O_8^- \qquad (7)$$

$$HS_2O_8^- \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\cdot -} + H^+ \qquad (8)$$

Outra possível fonte de radicais sulfato é através da fotólise do ânion $S_2O_8^{2-}$ quando irradiado em comprimentos de onda menores que 300 nm, independente do pH do meio[24,]. Segundo Ivanov *e col.*[30], o espectro do íon

persulfato apresenta uma banda com o máximo de absorção em 215 nm, e nesse caso ocorre a seguinte reação[29]:

$$S_2O_8^{2-} + h\nu \rightarrow 2\ SO_4^{\bullet -} \qquad (9)$$

A geração destas espécies radicalares também pode ocorrer a partir da ativação térmica do persulfato de acordo com a reação 13[9,28,29].

$$S_2O_8^{2-} + \text{aquecimento} \rightarrow 2\ SO_4^{\bullet -} \qquad (10)$$

Huang *e col.*[32] avaliaram o efeito da temperatura na degradação de compostos orgânicos voláteis a partir da ativação de persulfato de sódio nas temperaturas 20 ^{0}C, 30 ^{0}C e 40 ^{0}C. As maiores porcentagens de degradação dos poluentes estudados foram obtidas na temperatura mais alta[32].

Além dos radicais sulfato, a decomposição térmica do persulfato pode levar a geração também de radicais hidroxila. Cottenye *e col.* usando Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) investigaram as espécies radicalares formadas em diferentes valores de pH. Em soluções ácidas e neutras (pH entre 2 e 7), as espécies formadas são os radicais sulfato, já em pH maior que 12, as espécies ativas observadas foram os radicais hidroxila. Este processo apresentou-se eficaz na degradação de compostos orgânicos como metil tert-butil éter, tricloroetileno e 1,1,1-tricloroetano[29].

Além destes processos, os radicais sulfato também podem ser gerados a partir da decomposição do ânion persulfato por metais de transição como mostra a reação[27]. Esta reação também é conhecida como reação do tipo Fenton por fazer uso de um metal de transição na ativação do oxidante, assim como o reagente de Fenton.

$$S_2O_8^{2-} + M^{n+} \rightarrow M^{n+1} + SO_4^{\bullet -} + SO_4^{2-} \qquad (11)$$

Dionisiou e Anipsitakis avaliaram a influência de nove metais de transição (Ag^+, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Ru^{3+}, Ce^{3+} e V^{3+}) na ativação do ânion persulfato, utilizando como modelo de poluente o organoclorado 2,4-diclorofenol. Dentre os metais de transição pesquisados, o sistema $Ag^+/S_2O_8^{2-}$ apresentou-se o mais reativo tanto na degradação como na mineralização deste composto orgânico[27].

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver um processo fotoquímico capaz de levar a geração de radicais sulfato a partir do oxidante persulfato de potássio, avaliando a potencialidade destes radicais no tratamento de compostos fenólicos.

2.1. Objetivos específicos

Investigar os radicais formados a partir da ativação fotoquímica e térmica dos radicais sulfato.

Avaliar o efeito de parâmetros como presença de radiação UV, massa do oxidante, injeção de O_2 no sistema reacional, pH, presença de metais de transição e temperatura na eficiência do processo de degradação do fenol.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Como modelo de poluente ambiental foi utilizada uma solução de fenol (Sigma), com concentração inicial de 0,0260 mol L^{-1}.

Como precursor de radicais sulfato foi utilizado persulfato de potássio e no caso dos radicais hidroxila, empregou-se peróxido de hidrogênio, ambos da marca Vetec.

Para ajustar o pH das amostras foram utilizadas soluções de HCl (Vetec) 0,1 mol L^{-1} e NaOH (Merck) 0,1 mol L^{-1}.

Nos experimentos realizados sob condições aeróbias, um fluxo de 15 L h^{-1} de O_2 comercial (pureza 99%, Oxilúmen) foi borbulhado nas soluções a serem tratadas.

Os metais de transição testados foram adicionados na forma de solução dos sais: $CoSO_4.5H_2O$, $MnSO_4.H_2O$, $FeSO_4.7H_2O$, $Fe_2SO_4.xH_2O$, da marca Vetec, e $CuSO_4.5H_2O$ (Mallinckrodt). Foram preparadas soluções estoque dos sais metálicos com concentrações de 0,07 mol L^{-1}, e alíquotas específicas das soluções foram adicionadas ao reator de forma a obter as concentrações desejadas.

Nos experimentos de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) utilizou-se como captador de spins, uma solução aquosa da nitrona 5,5`-dimetil-pirrolina-*N*-óxido (DMPO) com concentração igual a 0,030 mol L^{-1}. Nestes experimentos, utilizou-se, como oxidante, uma solução de persulfato de potássio com concentração 0,026 mol L^{-1} com pH 3,8 ajustado com $HClO_4$ (Merck) 2 mol L^{-1}.

3.2 Sistemas de tratamento

Todos os experimentos foram conduzidos em um reator cilíndrico com volume de 400 mL, dotado de um sistema de controle de temperatura, borbulhamento de O_2, camisa interna de quartzo e fonte UV. Um desenho esquemático do fotoreator é apresentado na Figura 3.

Durante os processos fotoquímicos utilizou-se como fonte de radiação UV, lâmpadas de vapor de Hg de 125W (Philips HPL-N E27). Estas lâmpadas apresentaram emissão máxima da radiação eletromagnética no comprimento de onda 254 nm, com uma fluência na região do UVA (320 a 400 nm) de 1,25 mW cm^{-2} e na região do UVC (200 a 280 nm)[7] de 0,361 mW cm^{-2} (estes valores foram determinados posicionando-se a fonte luminosa exatamente a 20 cm do detector dos radiômetros - UV Light Meter Instrutherm, modelos MRUR 200 e MRUR 202).

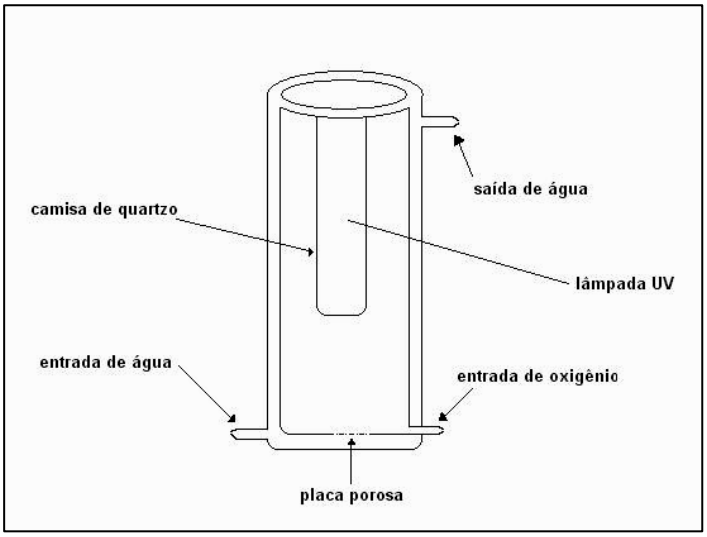


Figura 3. Esquema do reator utilizado nos tratamentos fotoquímicos.

3.3 Controle analítico

As porcentagens de redução da mineralização e da concentração inicial de fenol foram determinadas comparando-se as amostras após os processos de tratamento com soluções nas mesmas condições reacionais, mas sem nenhuma etapa prévia de tratamento. Tais resultados foram expressos em função desta razão (C/C_0) ou ainda como porcentagem de redução (% redução = ({1 – (C/C_0)} x 100).

3.3.1 *Determinação da degradação*

A quantificação da degradação, ou seja, a diminuição na concentração inicial de fenol foi avaliada espectrofotometricamente segundo a metodologia 5530 D, do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater[33]. Este método consiste na reação do fenol com o reagente 4-amino-antipirina na presença de persulfato de potássio em pH 10,0.

Desse modo, ocorre a formação de um corante aminoantipirina. A intensidade da coloração deste composto é proporcional à concentração dos fenóis reativos à 4-aminoantipirina, e foi medida em um espectrofotômetro (Fento 700S) a 510 nm.

3.3.2 *Determinação da mineralização*

A análise do teor de mineralização, ou seja, a completa oxidação da matéria orgânica (no caso do fenol) em dióxido de carbono, água e ácidos inorgânicos, foi avaliada por meio da medida da concentração de carbono orgânico total (COT), seguindo o método padrão 5310 B do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater[33]. A técnica é baseada na

determinação do teor de carbono total (CT) presente na amostra através oxidação da matéria orgânica em uma câmara de reação, dotada de um catalisador de platina adsorvido sobre óxido de alumínio, aquecida a temperatura de 680 ^{0}C. Nestas condições, a água é vaporizada e o carbono do analito transformado em CO_2, sendo posteriormente quantificado em um analisador de infravermelho não dispersivo. O carbono inorgânico (CI) é medido utilizando-se uma outra câmara de reação que contém ácido fosfórico. Em meio ácido as espécies carbonáceas inorgânicas (carbonato e bicarbonato) são convertidas primeiro a H_2CO_3 e subsequentemente a CO_2, o qual é quantificado da mesma forma descrita anteriormente. Assim, é possível calcular o carbono orgânico total fazendo a diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico (COT = CT – CI). Em todos os experimentos foi utilizado um analisador de COT da marca Shimadzu TOC – 5000A.

Antes das análises, todas as amostras foram filtradas empregando-se membranas de acetato de celulose com diâmetro de poro igual a 0,45 μm. Assim, o que efetivamente foi quantificado foi o teor de carbono orgânico dissolvido (COD). Considerando-se que todas as amostras estudadas eram constituídas de soluções aquosas homogêneas do poluente alvo, por simplificação os resultados a respeito do eficiência na mineralização serão expressos como redução de COT.

3.3.3 *Determinação do pH*

As medidas de pH das soluções foram realizadas no aparelho Marconi PA 200, utilizando um eletrodo de vidro combinado modelo 1880/405.

3.3.4 *Determinação da temperatura*

As medidas de temperatura (^{0}C) foram realizadas utilizando-se um termômetro digital (escala de -50 à 200 ^{0}C) portátil com sensor de aço inoxidável, Sppencer Scientific.

3.4 Estudo dos radicais gerados a partir do ânion $S_2O_8^{2-}$ por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os produtos de oxidação térmica e fotoquímica do DMPO (30 mM) promovidos pela reação com $S_2O_8^{2-}$ (0,0260 mol L^{-1}) em soluções aquosas ácidas (pH = 3,8) foram detectados por EPR (Bruker EMX, banda X). O campo magnético foi calibrado com 4-hidróxido-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-*N*-oxil (TEMPOL), que possui valor de *g* igual a 2,0056[34]. As simulações dos espectros de EPR foram realizadas empregando o programa WINSIM (Cálculos de EPR para MS-Windows NT 95, versão 0.96, obtido do *Public EPR Software Tools*, PEST)[35].

A oxidação fotoquímica foi conduzida pela irradiação contínua da solução na cavidade do espectrômetro. Também foram realizados experimentos de irradiação fora da cavidade, onde estudou-se o efeito de diferentes distâncias entre a solução e a lâmpada.

3.5 AVALIAÇÃO DA MELHOR RAZÃO MOLAR DE POLUENTE:OXIDANTE

Foram realizados ensaios de degradação variando a quantidade de oxidante em relação ao poluente orgânico. As razões molares estudadas foram 5:1, 1:1, 1:5 e 1:20 de fenol e oxidante (persulfato de potássio) respectivamente. A solução de fenol permaneceu sob irradiação em presença de persulfato de

potássio por 30 minutos e, em intervalos de tempo pré-determinados, alíquotas da amostra foram retiradas.

3.6 AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE O_2 NO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO

Para verificar se a injeção de O_2 poderia exercer influência na eficiência do processo, foram realizados testes na ausência e na presença deste gás. Todos os parâmetros experimentais foram idênticos nos dois processos. A solução fenólica permaneceu sob irradiação, na presença do oxidante persulfato de potássio, durante 30 minutos, e em intervalos de 5 minutos uma alíquota da solução foi retirada. Investigou-se também uma possível perda de fenol ocasionada pelo O_2. Para isso, a solução de fenol foi submetida à injeção de O_2 (vazão de 15 L h^{-1}), na ausência de radiação UV.

3.7 ESTUDO DO EFEITO DO pH NA EFICIÊNCIA DO PROCESSO

O efeito do pH da solução na eficiência do processo foi avaliado utilizando soluções de fenol com pH 3,0, 5,0, 7,0 e 9,0. O pH das soluções foi ajustado utilizando-se uma solução de HCl 0,1 mol L^{-1} para o caso dos pHs 3,0 e 5,0 e NaOH 0,1 mol L^{-1} para as soluções de pHs 7,0 e 9,0. As soluções fenólicas permaneceram sob irradiação durante 15 minutos. Os ensaios foram realizados usando o oxidante persulfato de potássio e também peróxido de hidrogênio, nas razões molares de 1:5 (fenol:oxidante).

3.8 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE METAIS DE TRANSIÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO FENOL

Alíquotas específicas dos metais de transição testados (Co^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} e Cu^{2+}) foram adicionadas ao sistema reacional de forma que as concentrações de cada metal no reator fosse de $1{,}0.10^{-6}$, $1{,}0.10^{-5}$ e $1{,}0.10^{-4}$ mol L^{-1}. Os oxidantes usados foram persulfato de potássio e peróxido de hidrogênio, nas razões molares de 1:5 (fenol:oxidante). As soluções de fenol foram irradiadas durante 15 minutos.

3.9 DEGRADAÇÃO DE FENOL ATRAVÉS DA ATIVAÇÃO TÉRMICA E FOTOQUÍMICA DE $K_2S_2O_8$

Alguns trabalhos reportam que $S_2O_8^{2-}$ pode ser ativado quimicamente ou térmicamente, levando a geração de radicais $SO_4^{\cdot -}$ [29, 36].

Desta forma, a fim de avaliar a influência da variação da temperatura na eficiência deste processo de degradação, realizou-se experimentos na ausência e na presença de radiação UV. As temperaturas exploradas neste trabalho foram 10 ^{0}C, 40 ^{0}C e 70 ^{0}C.

Para ajustar a temperatura do sistema reacional foi utilizado um banho da marcaTermolabo acoplado ao reator e, para acompanhar a temperatura no interior do reator, foi utilizado um termômetro. Os seguintes processos foram realizados

1. Fenol, na ausência do oxidante persulfato de potássio, ausência de radiação UV, na temperatura 70 ^{0}C,

2. Fenol, na presença do oxidante persulfato de potássio, ausência de radiação UV, nas temperaturas 10 ^{0}C, 40 ^{0}C e 70 ^{0}C,
3. Fenol, na presença do oxidante persulfato de potássio, presença de radiação UV, nas temperaturas 10 ^{0}C, 40 ^{0}C e 70 ^{0}C.

O ponto de ebulição do fenol, 178 ^{0}C, é elevado devido à forças intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio[36]. No entanto, por segurança, o processo 1 foi executado a fim de verificar a ocorrência ou não de perda de fenol e, conseqüente erro na análise de carbono orgânico total, devido a alta temperatura a que foi exposta a solução fenólica.

3.10 DEGRADAÇÃO DE FENOL PELO PROCESSO OXIDATIVO TIPO FENTON $K_2S_2O_8/Fe^{2+}$

Para degradar a solução fenólica foi utilizado o processo tipo Fenton, empregando $K_2S_2O_8$ como oxidante e íons Fe^{2+} como ativadores da reação. Foram avaliadas as razões molares: 1:5, 1:10 e 1:20 entre $K_2S_2O_8$:Fe^{2+}. O pH da solução poluente foi ajustado para 2,0 e a mesma permaneceu sob irradiação durante 15 minutos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTUDO DOS RADICAIS GERADOS A PARTIR DO OXIDANTE PERSULFATO ($S_2O_8^{-2}$).

Conforme descrito no item 1.4, a geração de radicais $SO_4^{\bullet -}$ pode conduzir a reações de oxidação em cadeia, levando à formação de outras espécies radicalares, como por exemplo, os radicais $HO^{\bullet}$ de acordo com as reações 2 e 3[29].

Este trabalho teve como propósito identificar os radicais formados a partir da termólise e fotólise do ânion persulfato.

4.1.1 *Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) na identificação dos radicais formados na reação*

Segundo Bruell *e col.*[36], a ativação térmica ou fotoquímica de ânions persulfato pode levar a geração de espécies radicalares como os radicais sulfato ($SO_4^{\bullet -}$), de acordo com as reações 12 e 13.

$$S_2O_8^{-2} \xrightarrow{\text{calor}} 2SO_4^{\bullet -} \qquad (12)$$

$$S_2O_8^{-2} \xrightarrow{h\nu} 2SO_4^{\bullet -} \qquad (13)$$

Estes radicais são espécies altamente oxidantes (E^o = 2,6 V), com potencial emprego em processos de degradação de poluentes orgânicos. Além disso, em

soluções aquosas, radicais $SO_4^{\bullet -}$ podem produzir radicais hidroxila (E^o = 2,33 V, em meio ácido), segundo a reação[29]:

$$2SO_4^{\bullet -} + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + HO^{\bullet} \qquad (14)$$

Conforme descrito no item 3.4, a oxidação térmica e fotoquímica da nitrona 5,5`-dimetil-pirrolina-*N*-óxido (DMPO) mediada por ânions $S_2O_8^{-2}$, em soluções aquosas ácidas (pH = 3,8), foi investigada por EPR com o objetivo de obter informações sobre sobre intermediários altamente reativos gerados em processos oxidativos envolvendo os ânions persulfato . O DMPO é um captador de spins conhecido por produzir adutos radicalares relativamente estáveis e bastante característicos com uma série de radicais livres de importância ambiental e biológica[34, 35]. A utilização de EPR na identificação de espécies radicalares é muito interessante uma vez os que radicais livres apresentam tempo de meia vida muito curto, não são facilmente detectados por outras técnicas analíticas.

Oxidação Térmica do Persulfato

A adição de DMPO à solução aquosa ácida de $K_2S_2O_8$ produziu os espectros apresentados na Figura 4, os quais foram atribuídos ao aduto DMPO/$^{\bullet}$OH, caracterizado por constantes de acoplamento hiperfino a_N = 14.90 G, $a_{H\beta}$ = 14.90 G e *g* = 2.0057[37], como mostra a simulação C do espectro B. A intensidade do sinal aumenta com o aumento do tempo de contato entre DMPO e $S_2O_8^{-2}$ (espectros A e B, obtidos a 23 ^{o}C), e também com o aumento da temperatura (espectros A, obtido a

23 ^{o}C, e D, obtido a 47 ^{o}C – a cela de quartzo achatada, contendo a solução de DMPO e $S_2O_8^{-2}$ foi mantida imersa num banho termostatizado a 47 ^{o}C por 4 min).

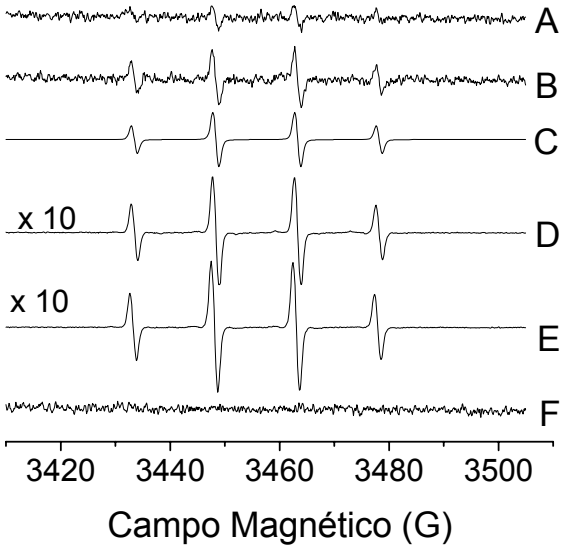
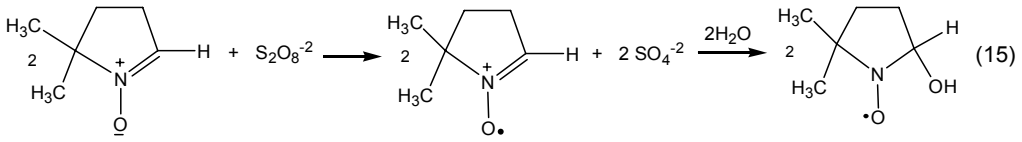


Figura 4. Oxidação térmica do DMPO (30 mM) por ânions $S_2O_8^{-2}$ (26 mM) em soluções aquosas ácidas (pH = 3,8) monitorada por EPR. **(A)** Espectro obtido 4 min após mistura do DMPO com $S_2O_8^{-2}$ a 23 ^{o}C. **(B)** Espectro obtido 15 min após mistura do DMPO com $S_2O_8^{-2}$ a 23 ^{o}C. **(C)** Simulação do espectro B, a partir das constantes de acoplamento hiperfino a^N = 14.9 G e a^H_β = 14.9 G, típicas do aduto DMPO/$^{\bullet}$OH.[3]. **(D)** Espectro obtido 4 min após mistura do DMPO com $S_2O_8^{-2}$ a 47 ^{o}C. **(E)** Espectro obtido 4 min após mistura do DMPO com $S_2O_8^{-2}$ a 47 ^{o}C e em presença de DMSO a 5% v/v. **(F)** Sinal obtido para solução aquosa ácida (pH = 3,8) de DMPO a 47 ^{o}C. Condições do espectrômetro: frequência da microonda, 9,710 GHz; potência da microonda, 20 mW; frequência de modulação do campo, 100 kHz; amplitude de modulação do campo, 1 G; ganho, 5 x 10^5; constante de tempo, 82 ms; velocidade de verredura, 0,82 G ms^{-1}; acumulações, 1.

Experimentos conduzidos em presença de DMSO (que reage com radicais HO$^{\bullet}$ livres produzindo radicais $^{\bullet}CH_3$) indicam que o aduto DMPO/$^{\bullet}$OH observado não é proveniente da oxidação do DMPO por radicais HO$^{\bullet}$, visto que o aduto

DMPO/$^{\bullet}CH_3$ não é detectado. O aduto DMPO/$^{\bullet}OH$ provavelmente advém da oxidação direta do DMPO por $S_2O_8^{-2}$, seguida de hidrólise, conforme sugere a equação 15.



<u>*Oxidação Fotoquímica do Persulfato*</u>

A irradiação contínua de uma solução aquosa ácida de $S_2O_8^{-2}$ e de DMPO na cavidade do espectrômetro de EPR produziu o espectro A, mostrado na Figura 5. O principal componente do referido espectro (69 %) é atribuído ao aduto DMPO/$SO_4^{\bullet-}$, caracterizado pelas constantes de acoplamento hiperfino a_N = 13.83 G, $a_{H\beta}$ = 10.10 G, $a_{H\gamma}$ = 1.42 G, $a_{H\gamma}$ = 0.83 G[37] e o componente minoritário (31 %), ao aduto DMPO/$^{\bullet}OH$, caracterizado pelas constantes a_N = 14.90 G, $a_{H\beta}$ = 14.90 G[37]. O valor de *g* obtido neste trabalho foi de 2,0058, em boa concordância com a literatura, que remete ao valor de 2,0059[37].

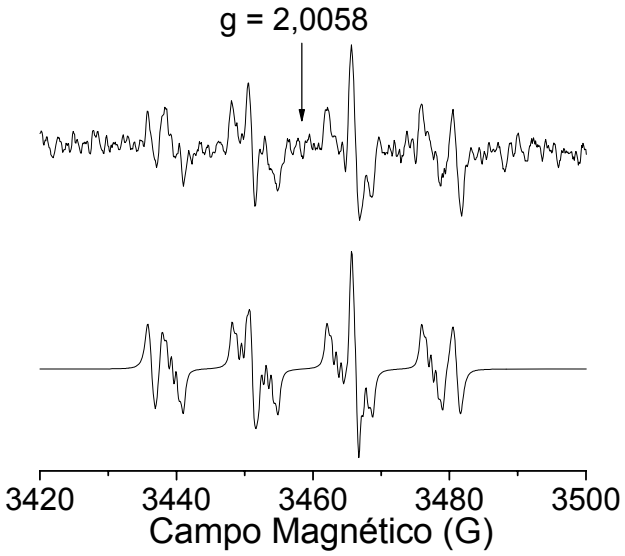
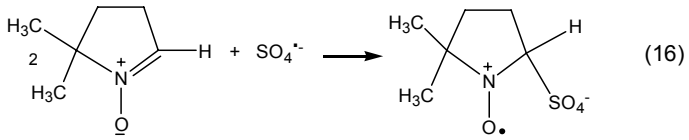
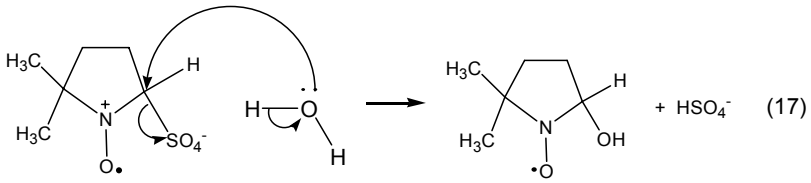


Figura 5. Oxidação fotoquímica do DMPO (30 mM) por ânions $S_2O_8^{-2}$ (26 mM) em soluções aquosas ácidas (pH = 3,8) monitorada por EPR. (A) Espectro de EPR obtido pela irradiação contínua (3,4 x 10^{-8} mol fótons 254 nm/s) do DMPO (30 mM) em presença de 26 mM de S2O8-2 (T = 23 ^{o}C). (B) Simulação do espectro A empregando os parâmetros de literatura para o DMPO/SO4$^{\bullet-}$ (aN = 13.83 G, aHβ = 10.10 G, aHγ = 1.42 G, aHγ = 0.83 G)[37] e para o DMPO/$^{\bullet}$OH (aN = 14.90 G, aHβ = 14.90 G)[37]. Nesta simulação, 69% corresponde à contribuição do aduto DMPO/SO4$^{\bullet-}$ enquanto que 31%, ao aduto DMPO/$^{\bullet}$OH. Condições do espectrômetro: frequência da microonda, 9,710 GHz; potência da microonda, 20 mW; frequência de modulação do campo, 100 kHz; amplitude de modulação do campo, 1 G; ganho, 5 x 10^5; constante de tempo, 82 ms; velocidade de verredura, 0,82 G ms^{-1}; acumulações, 1.

O aduto instável DMPO/$SO_4^{\bullet-}$ é obtido pela oxidação direta do DMPO pelos radicais $SO_4^{\bullet-}$ (equação 16), gerados na fotólise do $S_2O_8^{-2}$ (equação 13). A hidrólise do DMPO/$SO_4^{\bullet-}$ dá origem ao aduto DMPO/$^{\bullet}$OH (equação 17), justificando a elevada porcentagem de produção do DMPO/$^{\bullet}$OH.

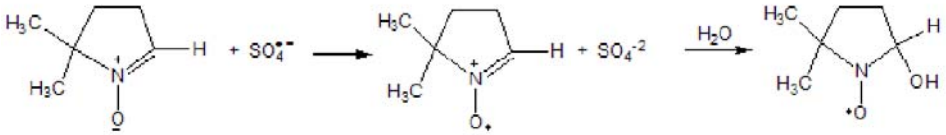


(16)



(17)

O aduto DMPO/•OH pode também resultar da produção de radicais HO• pela reação lenta de radicais com a água (equação 14) ou pela oxidação do DMPO pelos radicais, seguida da hidrólise do DMPO cátion radicalar (equação 18).



(18)

Os resultados mostram que a termólise do persulfato não ocasionou a formação de radicais $SO_4^{\bullet -}$ conforme proposto pela literatura, mas que o próprio oxidante foi responsável por promover a oxidação térmica do DMPO, oxidação esta que é favorecida pelo aumento da temperatura. Adicionalmente os resultados confirmam que a principal espécie radicalar gerada a partir da fotólise de ânions persulfato são os radicais sulfato e que além destes radicais, ocorre também a geração de radicais HO• como componentes minoritários.

4.2 PARÂMETROS INVESTIGADOS NO PROCESSO OXIDATIVO VIA $S_2O_8^{2-}$

A reação de Fenton pode ser afetada por parâmetros como a razão molar entre o oxidante e o poluente. Além disso, o pH do meio pode ser determinante para

que o processo tenha uma eficiência adequada, especialmente devido a presença de metais de transição empregados no sistema reacional.

De uma maneira semelhante, no processo oxidativo $S_2O_8^{2-}$ avaliou-se a influência de parâmetros experimentais sobre a eficiência do processo de degradação.

4.2.1 *Razão molar utilizada entre o poluente:oxidante*

Conforme descrito no item 3.5, foram realizados experimentos utilizando diferentes razões molares entre poluente:oxidante, neste caso persulfato de potássio, 5:1, 1:1, 1:5 e 1:20. A escolha dessas razões molares foi realizada com base na reação de Fenton, a qual emprega a razão molar de poluente: oxidante 1:5. Tanto para a reação de Fenton como para o processo utilizando $S_2O_8^{2-}$ a geração de radicais não ocorre cataliticamente. Desta forma um excesso dos precursores radicalares faz-se necessária para o aumento da eficiência do processo. Além destes ensaios variando a quantidade de oxidante, realizou-se também um processo apenas com a radiação UV, sem persulfato de potássio. Com isso, buscou-se determinar a razão molar que proporcionasse uma maior eficiência no processo de degradação do fenol. Na Figura 6 pode-se observar a degradação de fenol em função do tempo de tratamento empregando-se apenas radiação UV, e as quatro razões molares estudadas.

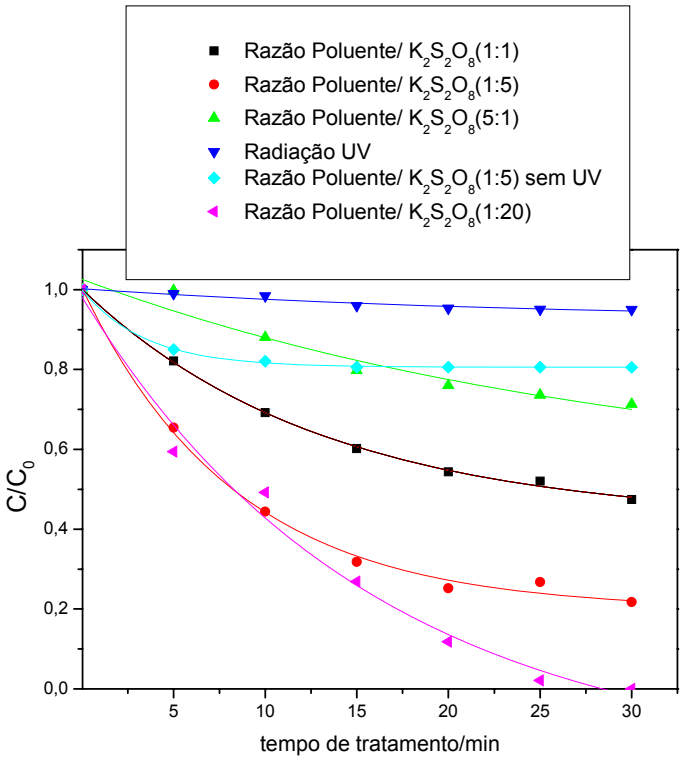


Figura 6. Degradação do poluente em função da razão fenol:persulfato de potássio e do tempo de tratamento.

Pode-se verificar que a eficiência do processo empregando apenas radiação UV foi inferior que a dos processos nos quais foi utilizado o oxidante persulfato. Após 30 minutos de tratamento com radiação UV, apenas 5% do poluente foi degradado.

No caso do processo utilizando o oxidante persulfato de potássio, na ausência de radiação UV, foi obtido em 30 minutos, degradação de 20% do composto. A eficiência deste processo pode ser explicada de acordo com as espécies formadas

em solução. Para Liang *e col*[29], sais de persulfato dissociam-se em água formando o ânion persulfato ($S_2O_8^{2-}$) que por si só é um agente fortemente oxidante (E^0=2,01 V) e capaz de degradar compostos orgânicos.

Os melhores resultados foram obtidos com a associação de radiação UV e oxidante persulfato de potássio. Para o sistema com razão molar 5:1, ao final do tratamento ocorreu uma redução de aproximadamente 29% do fenol. Aumentando a quantidade de persulfato ocorreu também um aumento na eficiência do processo como pode ser observado para o processo com razão molar 1:1 (53% de degradação). Com a razão 1:5, a degradação foi de aproximadamente 79% em 30 minutos de tratamento. A maior porcentagem de degradação foi obtida com a proporção de 1:20, levando a total degradação do composto ao final do processo.

Os resultados apresentados no item 4.1 mostram que com a exposição do ânion persulfato à radiação UV, ocorre a geração principalmente de radicais $SO_4^{\cdot-}$, e de radicais hidroxila como componentes minoritários. Estas espécies radicalares são oxidantes mais enérgicos do que o ânion persulfato. Isto explica a superioridade da degradação obtida com os tratamentos realizados associando o oxidante e radiação.

Embora a razão molar 1:20 tenha permitido a total degradação do composto fenólico, a razão 1:5 também apresentou-se eficiente. Desta forma, optou-se pelo uso desta última, para minimizar a quantidade de oxidante empregado. Todos os experimentos posteriores foram conduzidos fixando essa razão molar.

4.2.2 *Influência da saturação de O_2 na degradação de uma solução de fenol*

De acordo com o item 3.6, a fim de avaliar a influência da saturação de O_2 no sistema reacional foram conduzidos experimentos em meio aerado com e sem a saturação de O_2. Os resultados da mineralização do composto poluente alvo são apresentados na Figura 7.

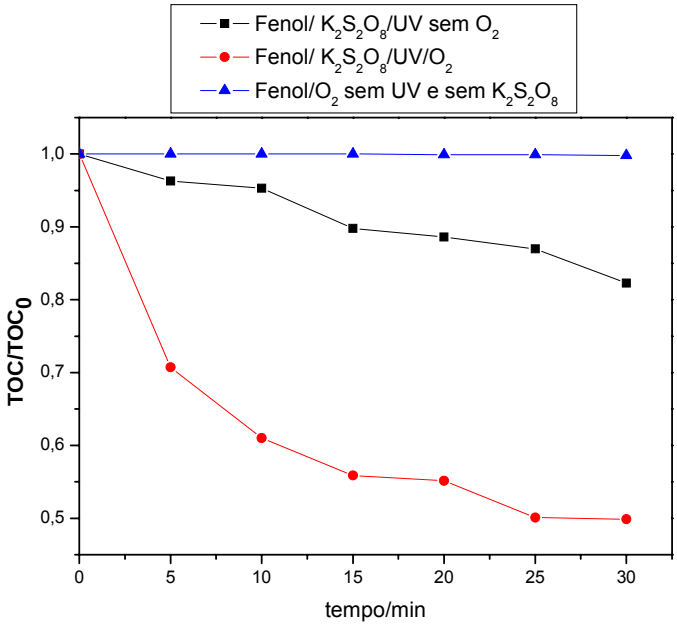


Figura 7. Mineralização do fenol pelo processo oxidativo via $S_2O_8^{2-}$ na presença e na ausência de O_2.

Pode-se inferir do gráfico que a injeção de O_2 no meio não levou a perda de fenol por volatilização, uma vez que a concentração do composto foi constante por todo tempo em que O_2 foi borbulhado no reator. Em meio não saturado com O_2, em 30 minutos, obteve-se apenas 28% de mineralização do contaminante. Já a injeção

de oxigênio ao sistema reacional exerceu efeito benéfico à mineralização uma vez que ao final do processo, a redução de carbono orgânico total foi 28% superior.

Segundo Dogliotti *e col.*[28], em meio oxigenado, os radicais sulfato reagem levando à formação de novas espécies radicalares, como dos radicais hidroxila e ozônio, de acordo com as reações 19, 20, e 21 ou 22.

$$SO_4^{\cdot -} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + {}^{\cdot}OH + H^+ \quad (19)$$

$${}^{\cdot}OH + OH^- \rightarrow O^{\cdot -} + H_2O \quad (20)$$

$$O^{\cdot -} + O_2 \rightarrow O_3^{\cdot -} \quad (21)$$

Ou

$${}^{\cdot}OH + O_2 \rightarrow O_3^{\cdot -} + H^+ \quad (22)$$

Desta forma, a geração destes radicais, além dos radicais sulfato amplia as possibilidades de ataque ao composto orgânico. Isto concorda com os melhores resultados de mineralização obtidos com o processo realizado em meio rico em O_2.

4.2.3 *Efeito do pH na eficiência do processo*

Para avaliar a influência do pH do meio na degradação do fenol, os processos oxidativos via $S_2O_8^{2-}$/UV e H_2O_2/UV foram conduzidos nos meios com pH 3,0, 5,0, 7,0 e 9,0.

Na Figura 8 pode ser observada a porcentagem de degradação do fenol em função do pH da solução. Apesar do processo homogêneo de oxidação via $S_2O_8^{2-}$

/UV possibilitar uma rápida e eficiente degradação e mineralização de fenol, este sistema apresentou-se menos favorável que o processo via H_2O_2/UV para todos os valores de pH estudados.

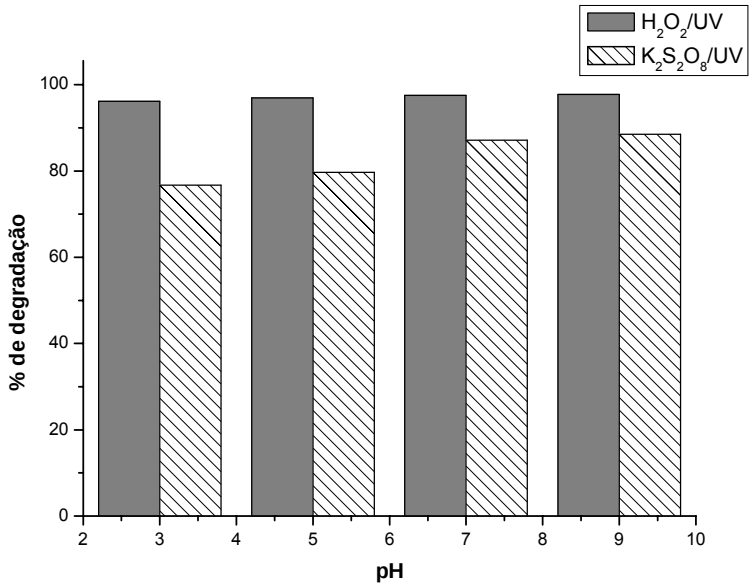


Figura 8. Porcentagem de degradação do fenol em função do pH da solução e utilizando dois diferentes processos de oxidação.

Para o processo de oxidação utilizando persulfato de potássio, obteve-se maior porcentagem de degradação de fenol em meio neutro e em meio alcalino. A porcentagem de degradação foi de 76% em pH 3,0, de 79% em pH 5,0, de 87% em pH 7,0 e 88% em pH 9,0. A eficiência do processo foi similar em meio neutro e em meio alcalino.

Para Liang *e col.*[29], conforme apresentado no item 1.4 nas equações 7 e 8, em meio ácido os radicais sulfato podem ser gerados a partir do ânion persulfato

Isto está em concordância com os resultados obtidos por EPR que mostraram que os radicais sulfato realmente são as principais espécies geradas a partir da fotólise do persulfato em meio ácido. Como já foi discutido, estes radicais são espécies altamente reativas, e têm demonstrado eficiência na degradação de compostos orgânicos como benzenos substituídos[38]. Além disto, podem levar a formação de outros radicais como os radicais hidroxila de acordo com as reações 23 e 24. A constante cinética destas equações são na ordem de 10^{-3} $M^{-1}s^{-1}$ e 10^{7} $M^{-1}s^{-1}$ [38].

Em todos valores de pH: $SO_4^{\cdot -} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + {}^{\cdot}OH + H^+$ (23)

Em meio alcalino: $SO_4^{\cdot -} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + {}^{\cdot}OH$ (24)

A presença de alguns íons em solução pode diminuir a reatividade dos radicais sulfato e hidroxila. No processo oxidativo via $S_2O_8^{2-}$/UV, os ânions sulfato são as principais espécies aniônicas em solução e podem, em solução alcalina, atuar como sequestrantes de radicais hidroxila. De acordo com a constante cinética da reação 24, espera-se que em pH 9,0 sejam formados uma maior quantidade de radicais hidroxila do que em pH 7,0. No entanto, neste pH uma maior quantidade de radicais hidroxila podem ser seqüestrados pelos ânions sulfato. Dessa forma, a eficiência do processo de degradação pode não apresentar diferença para os dois valores de pH[39].

Esperava-se que em meio ácido, por ocorrer uma alta taxa de geração de radicais sulfato, ocorresse uma maior eficiência no processo de degradação. Porém, conforme apresentado nas equações 25 e 26, pode ocorrer recombinação destes radicais a $S_2O_8^{2-}$ [29].

$$SO_4^{\cdot -} + SO_4^{\cdot -} \rightarrow S_2O_8^{2-} \quad (25)$$

$$SO_4^{\cdot -} + S_2O_8^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + S_2O_8^{\cdot -} \quad (26)$$

As reações 25 e 26 ocorrem com uma constante cinética de 4,0 x 10^8 $M^{-1}s^{-1}$ e 6,1 x 10^{-5} $M^{-1}s^{-1}$ respectivamente[39]. Como a constante cinética da reação 27 é maior do que as constantes das reações 23 e 24, os radicais sulfato recombinam-se diminuindo a eficiência do processo em meio ácido. Isto está de acordo com os resultados obtidos neste trabalho.

Empregando o sistema H_2O_2/UV, observou-se que a eficiência deste processo oxidativo foi similar em todos os valores de pH estudados. Obteve-se 96% de degradação em pH 3,0, de 96% em pH 5,0, de 97% em pH 7,0 e de 97% em pH 9,0.

Com o aumento do pH da solução, o oxidante peróxido de hidrogênio se dissocia gerando o ânion hidroperoxila (reação 27) com isso, de acordo com a reação 8, ocorre um aumento na taxa de geração do radicais hidroxila[19].

$$H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2^- + H^+ \quad (27)$$

$$H_2O_2 + HO_2^- \longrightarrow {}^{\bullet}OH + O_2^{\bullet -} \quad (28)$$

Estes radicais gerados são rapidamente consumidos pelo ânion hidroperóxido, que apresenta um efeito sequestrante maior que do peróxido de

hidrogênio. O ânion hidroperóxido reage com estas espécies radicalares, com uma constante de reação de 7,5 x 10^9 mol L^{-1} s^{-1}, enquanto o peróxido de hidrogênio reage com uma constante de reação de 2,7 x 10^7 mol $L^{-1}s^{-1}$ [17, 19]. Apesar de ocorrer uma maior taxa de geração de radicais hidroxila, isto acarreta em um maior consumo destas espécies, tornando-as indisponíveis para a reação com as moléculas do poluente. Contudo, a eficiência do processo não é prejudicada, pois em meio alcalino, a fotólise direta do fenol é acelerada devido a formação dos ânions fenolato, que são espécies absorventes de luz[19].

Isto mostra que a eficiência do processo pode não ser afetada pelo pH, concordando com os resultados obtidos experimentalmente neste trabalho. Resultados semelhantes foram obtidos por De Laat *e col.* que investigando o efeito do pH na degradação de 1,1,2-tricloroetano por H_2O_2/UV verificaram que a eficiência do processo não foi influenciada por valores de pH abaixo de 8,0, mas diminui quando o pH aumenta para valores acima de 8,0-8,5[40]. Alnaizy e Akgerman conduziram a fotoperoxidação do fenol na faixa de pH de 4,0 a 10,0 e observaram que a degradação do composto foi a mesma para todos os valores[13].

4.2.4 *Influência de metais de transição na degradação do fenol*

Anipsitakis e Dionysiou demonstraram que a eficiência do processo de degradação de compostos orgânicos via $S_2O_8^{2-}$/UV pode ser aumentada quando se utiliza alguns metais de transição na ativação de oxidantes. Na Figura 9 é mostrada a mineralização do fenol pelo processo oxidativo via $S_2O_8^{2-}$/UV na ausência de metais de transição e na presença destes. Pode-se observar que com o processo $S_2O_8^{2-}$/UV

sem a presença de metais, ocorreu mineralização de 34% do composto. O metal Cu^{2+} não apresentou influência na eficiência do processo já que com a adição de 10^{-4} mol L^{-1} do íon, apenas 36% do fenol foi mineralizado. Com o processo $S_2O_8^{2-}$ /Co^{2+}/UV na concentração de 10^{-6} mol L^{-1}, obteve-se 39% de mineralização do poluente[27].

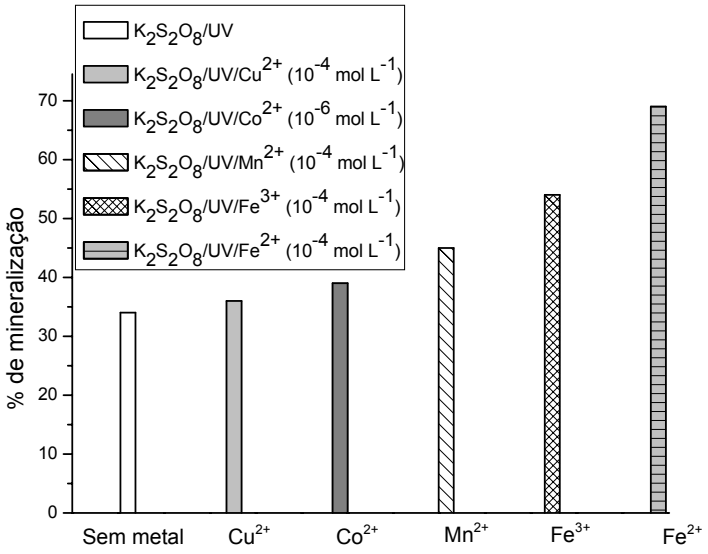


Figura 9. Mineralização de uma solução de fenol 0,0260 mol L^{-1} pelo processo $K_2S_2O_8$/UV, na ausência e na presença de diferentes metais de transição.

Resultados semelhantes foram obtidos por Dionysiou e Anipsitakis na degradação de clorofenol pelos processos $K_2S_2O_8^{2-}$/UV e $K_2S_2O_8^{2-}$/Ag^+/UV. Na ausência do metal, a eficiência do processo foi superior. Com o sistema $K_2S_2O_8^{2-}$

/Ag^+/UV obteve-se 71% de remoção do carbono orgânico presente na solução enquanto que, com o processo $K_2S_2O_8^{2-}$/UV foi obtido 82% de mineralização do fenol[27].

Com a adição de 10^{-4} mol L^{-1} de Mn^{2+} e Fe^{3+} foram obtidos 45% e 54% de mineralização do composto fenólico, ou seja, a redução do composto foi aumentada 11% e 18%, respectivamente, em relação àquela obtida na ausência destes metais. Os melhores resultados de degradação foram obtidos associando Fe^{2+} (10^{-4} mol L^{-1}) ao sistema. Com a adição deste metal foi obtido 69% de mineralização.

Na Figura 10 é mostrada a mineralização do poluente através do processo $K_2S_2O_8$/UV na presença dos metais de transição, em diferentes concentrações. As concentrações estudadas foram 10^{-6}, 10^{-5} e 10^{-4} mol L^{-1}. Observando a resposta obtida com os diferentes metais de transição, os íons Fe^{2+}, Fe^{3+} e Mn^{2+} apresentaram um efeito benéfico para a degradação quando empregou-se concentrações mais elevadas. Para o íon Cu^{2+}, o aumento da concentração do metal praticamente não alterou a eficiência do processo $K_2S_2O_8$/UV. Já para o íon Co^{2+}, o aumento da concentração exerceu um efeito negativo da sua atividade.

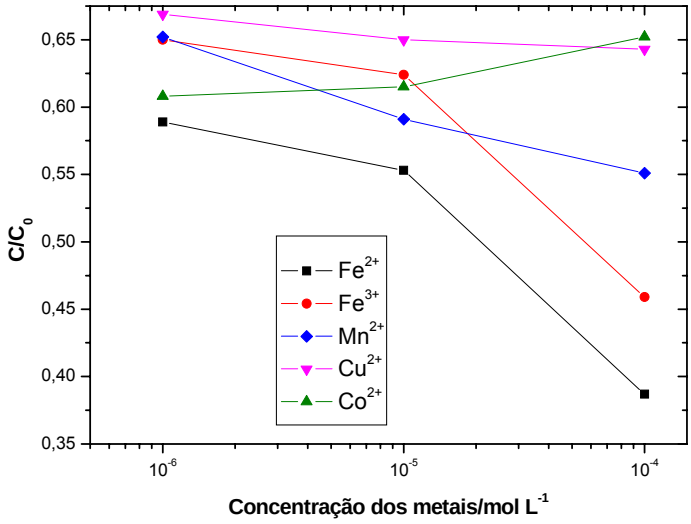


Figura 10. Efeito da concentração diferentes metais de transição na eficiência do processo $K_2S_2O_8$ na degradação do fenol.

A maior eficiência dos processos na presença de metais de transição pode ser devido a participação destes metais como doadores de elétrons para o ânion persulfato, favorecendo a decomposição do oxidante a radicais sulfato (que são oxidantes mais enérgicos do que os ânions persulfato) conforme apresentado na reação 29.

$$\longrightarrow \qquad M^{x} + S_2O_8^{2-} \qquad M^{x+1} + SO_4^{\bullet -} + SO_4^{2} \qquad (29)$$

Estas reações empregando um agente oxidante e um metal de transição como ativador da reação, são caracterizadas como reações do tipo Fenton. A reação de Fenton é uma mistura que utiliza peróxido de hidrogênio e íons ferrosos. Este processo é muito empregado em sistemas de tratamento de efluentes[26]. Devido a

similaridade entre o mecanismo de geração de espécies radicalares pelos dois tipos de processos, realizou-se o tratamento da solução de fenol pelo processo foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$) a fim de comparar a eficiência da reação de foto-Fenton com a reação do tipo foto-Fenton. Na Figura 6, são apresentados os resultados de mineralização obtidos com os processos foto-Fenton ($H_2O_2/ Fe^{2+}/UV$) e tipo foto-Fenton ($K_2S_2O_8^{2-}/ Fe^{2+}/UV$). De acordo com o que foi discutido anteriormente, com o processo $K_2S_2O_8^{2-}/ Fe^{2+}/UV$, ocorreu um aumento na eficiência do processo com o aumento da concentração de Fe^{2+}. O mesmo comportamento foi observado para o processo $H_2O_2/ Fe^{2+}/UV$. Os melhores resultados de mineralização foram obtidos na concentração 10^{-4} mol L^{-1} de Fe^{2+} para os dois processos estudados. Pode-se verificar que a eficiência do processo tipo foto-Fenton não foi superior à eficiência do Reagente de foto-Fenton. Obteve-se 69% de mineralização de fenol com o processo de geração de radicais sulfato enquanto que, com o processo de geração de radicais hidroxila, foi obtido 100% de mineralização do composto orgânico.

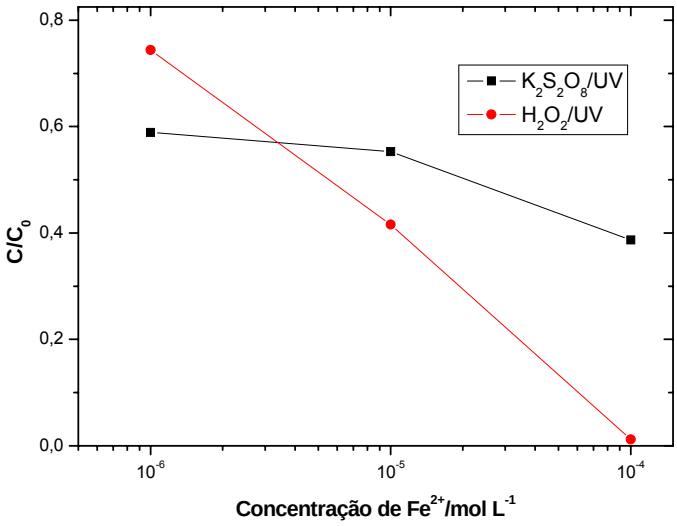


Figura 11. Degradação do fenol utilizando os processos $K_2S_2O_8/UV$ e H_2O_2/UV e o metal Fe^{2+} em diferentes concentrações.

4.2.5 *Degradação de fenol pelo processo do tipo Fenton* $K_2S_2O_8/Fe^{2+}$

Conforme descrito no item 3.9, realizou-se a degradação de fenol utilizando o processo oxidativo tipo Fenton $K_2S_2O_8/Fe^{2+}$. Foram usadas as seguintes razões molares de $K_2S_2O_8$:Fe^{2+}: 1:5, 1:10 e 1:20.

Pode-se observar que apenas 3% do poluente foi mineralizado com a menor razão molar de oxidante: metal. Com a razão molar 1:10, a porcentagem de mineralização duplicou. Com o aumentando da quantidade de íons ferrosos (razão molar de 1:20 de $K_2S_2O_8$:Fe^{2+}) obteve-se 12% de mineralização. Isto mostra que os íons ferrosos participaram beneficamente da ativação do oxidante para a geração de radicais.

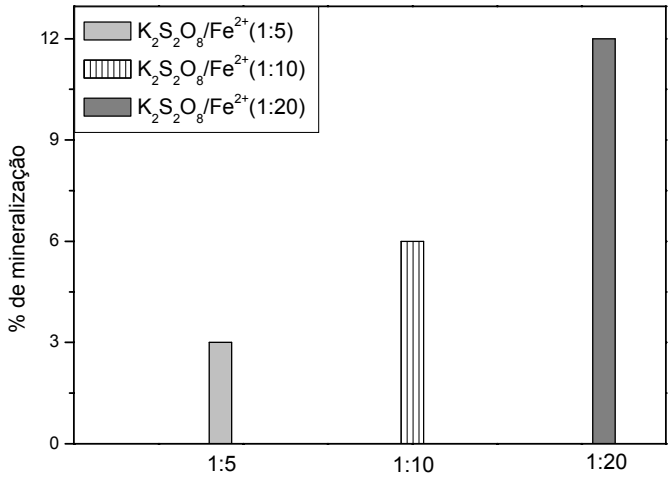


Figura 12. Mineralização do fenol utilizando o processos tipo Fenton $K_2S_2O_8/Fe^{2+}$ em diferentes razões molares de oxidante:metal.

4.2.6 *Degradação de fenol através da ativação térmica e fotoquímica de* $K_2S_2O_8$

Conforme discutido no item 4.1.1, a literatura tem reportado que o ânion persulfato pode ser ativado termicamente ou fotoquimicamente, levando à geração de radicais $SO_4^{\cdot -}$ como mostrado nas equações 12 e 13[29]. Para Huang *e col*[29]., a decomposição térmica do persulfato leva não só a geração de radicais sulfato, mas também de radicais hidroxila, aumentando a eficiência da degradação, uma vez que os dois radicais são altamente reativos[29].

No entanto, os resultados de redução de carbono orgânico total apresentados na Figura 13 diferem dos dados literários.

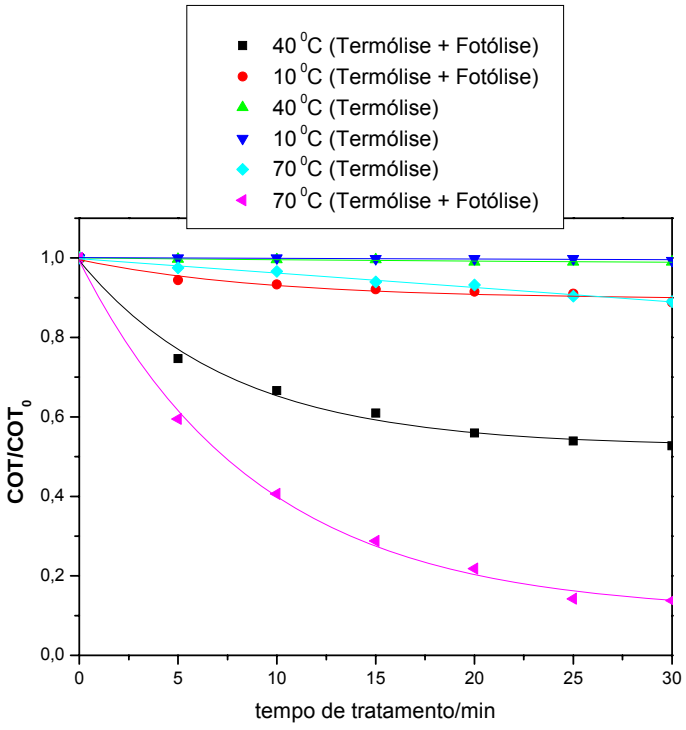


Figura 13. Mineralização do fenol em diferentes temperaturas.

Para os processos utilizando apenas o oxidante em diferentes temperaturas, na ausência de radiação a taxa de mineralização foi pouco influenciada pela temperatura. Pode-se observar que em 10 ^{0}C ocorreu mineralização de 0,6% do composto. Com o aumento da temperatura para 40 ^{0}C e 70 ^{0}C houve apenas um pequeno acréscimo na porcentagem de mineralização do fenol para 1,0% e 11% respectivamente.

Já na presença de radiação UV, obteve-se as maiores taxas de mineralização do poluente, principalmente nas temperaturas mais elevadas. A 10 ^{0}C, na presença de radiação, a redução de carbono orgânico foi praticamente igual àquela obtida a 70 ^{0}C, porém na ausência de radiação. Na temperatura de 40 ^{0}C, ocorreu 47% de mineralização. O maior resultado foi obtido a 70 ^{0}C, em que a mineralização foi de 86%.

Estes resultados concordam com os apresentados a partir dos experimentos com EPR (item 4.1.1). Possivelmente a menor eficiência obtida com a termólise se deve ao fato deste processo não ter possibilitado a geração de radicais sulfato como ocorreu nos processos em presença de radiação UV.

Pode-se observar que não ocorreu perda do fenol a 70 ^{0}C, devido somente a volatilização uma vez que não foi observada redução de carbono orgânico total durante todo o tempo de tratamento onde só se aumentou a temperatura.

As maiores taxas de mineralização para cada processo (termólise e fotólise) foram obtidas a 70 ^{0}C. Pode-se observar que a redução de carbono orgânico total obtida no processo empregando UV foi muito superior àquela obtida na ausência deste componente. Estes resultados mostram que o aumento da temperatura e a

presença de radiação UV exerceram um efeito sinérgico na eficiência da degradação e que o processo de tratamento de poluentes pode ser melhorado quando se associa radiação UV e controle de temperatura.

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que os radicais sulfato são altamente reativos perante compostos orgânicos poluentes como o fenol, e capazes de conduzir uma considerável porcentagem de degradação destes contaminantes. Os estudos realizados com ressonância paramagnética eletrônica comprovaram que estes radicais são as principais espécies geradas a partir da decomposição térmica ou fotoquímica de ânions persulfato.

A eficiência do processo empregando ânions persulfato ($S_2O_8^{2-}$) se mostrou dependente de parâmetros como presença de radiação UV, massa de persulfato empregada, condição aeróbica, presença de metais de transição e temperatura.

O processo fotoquímico $S_2O_8^{2-}$/UV apresentou maior eficiência na degradação do fenol do que aquelas obtidas com a fotólise direta ou empregando-se apenas o oxidante $S_2O_8^{2-}$. Além disso, as presenças de metais de transição como Co^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} e Cu^{2+} apresentaram um efeito benéfico para este processo de degradação, caracterizando uma reação tipo Fenton.

A temperatura do sistema também influenciou o processo. Temperaturas mais elevadas favoreceram o processo via $S_2O_8^{2-}$/UV aumentando a porcentagem de minerlização do poluente orgânico por ter levado a maior taxa de geração de radicais sulfato.

Estes resultados mostram que a aplicação dos radicais sulfato pode representar uma alternativa para o tratamento de efluentes industriais que contenham poluentes recalcitrantes aos processos tradicionais, contribuindo assim para preservar ou melhorar a qualidade dos recursos hídricos.

O estudo da geração e aplicabilidade de radicais sulfato a partir da decomposição do ânion persulfato mostrou ser um vasto e produtivo campo a ser explorado no futuro visando aprimorar os processos oxidativos avançados de degradação de compostos poluentes. Estes radicais são muito versáteis, ou seja, existem várias maneiras de obtenção destas espécies, podendo ser empregado em condições reacionais distintas de outros POA com boa eficiência.

6. REFERÊNCIAS

[1] Freire, R. S.; Pelegrini R., Kubota, L. T.; Durán, N.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 504.

[2] Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Durán, N.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 78.

[3] Freire, R. S.; Pereira, W. S.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 130.

[4] Andeozzi, R.; Marotta, R.; *J. Hazard. Mater.* B69 **1999**, 303.

[5] http://www.anppas.org.br, acessada em julho de 2007.

[6] Teixeira, C. P. A. B.; Jardim, W. F., Caderno temático: Processos Oxidativos Avançados; UNICAMP, **2004**.

[7] S. Corsolinia; N. Ademollo; T. Romeo; S. Greco; S. Focardi; *Microchem. J.* **2005**, 79, 115.

[8] Holliger, C.; Gaspard, S.; Glod, G.; Heijman, C.; Schumacher, W;, Schwarzenbach, R. P.; Vazquez, F.; *FEMS Microb. Rev.* **1997**, 20, 517.

[9] Rosatto, S. S.; Sanches; R. F.; Durán, N.; Kubota, L. T., *Quim. Nova* **2001**, 24, 77.

[10] Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M.; *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686.

[11] Rodríguez, M.; Malato, S.; Pulgarin, C.; Contreras, S.; Curcó, D.; Gimenez, J.; Esplugas, S.; *Solar Energy* **2005**, 72, 360.

[12] Poulospoulos, S. G.; Arvanitakis, F.; Philippoulos, C. J.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, B 129, 64.

[13] Alnaizy, R.; Akgerman, A.; *Adv. in Environ. Res.* **2000**, 3, 233.

[14] Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R.; *Catal. Today* **1999**, 53, 51.

[15] Anipsitakis, G. P.; Dionysiou, D., *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37 4790.

[16] Aguiar, M. R. M. P.; Novaes, A. C.; Guarino, A. W. S.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 1145.

[17] Tang, W. Z.; Physicochemical Treatment of Hazardous Waste **2004**, by CRC Press LLC.

[18] Viraraghavan, T.; Pokhrel, D., *Sci. Tot. Environ.* **2004**, 333, 37.

[19] Oppenlander, T.; Photochemical Purification of Water and Air, **2003**, by Wiley-VCH.
[20] George, C., Rassy, H. E., Chovelon, J. M.; *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 2511.

[21] Andreozzi, R.; Caprio, V.; Marotta, R.; Radovnikovic, A.; *J. Hazard. Mater.* **2003**, B 103, 233.

[22] Anipsitakis, G. P.; Dionysiou, D.; *Environ. Sci. Tech.* **2004**, 38, 3705.

[23] Aguiar, A.; Ferraz, A.; Contreras, D.; Rodrígues, J.; *Quim. Nova* **2007**,30, 623.

[24]. Rosso, J. A.; Allegretti P. E.; Mártire D. O.; Gonzalez; M. C.; *J. Chem. Soc. , Perkin Trans.***1999**, 2, 205.

[25]. Suthersan, S. S.; *Natural and Enhanced Sistems* **2001**, by CRC Press LLC.

[26]. Beltrán, F. J.; Ovejedo. G.; Rivas; *J. Ind. Engin. Chem. Res.* **1996**, 35, 883.

[27]. Anipsitakis, G. P.; Dionysiou, D.; *Appl. Catal., B* **2004**, 54, 155.

[28]. Dogliotti, L., Hayon, E.; *J. Pys. Chem.* **1967**, 71, 2511.

[29]. Liang, C.; Wang, Z.; Bruell, C. J.; *Chemosphere* **2007**, 66, 106.

[30] Ivanov, K. L.; Glebov, E. M.; Plyusmin, V. F.; *J. Photochem. Photobiol.,* A **2000**, 133, 99.

[31] Bruell, C. J.; Marley, M. C.; Sperry, K. L.; *Chemosphere* **2004**, 55, 1225.

[32] Huang, K. C.; Couttenye, R. A.; Hoag, G. E.; Chemosphere **2002**, 49, 413.

[33] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, *20ªed.* **1998***,* CDIS: CD-ROM.

[34] Mehlhorn, R. J.; Keith, A. D.; *Stanford: Sinauer Associations,* **1972**, by Fox CF, Keith AD, eds..

[35] Duling, D. R; *Journal of Magn. Resonan.* **1994**; 104, 105.

[36] Bruell e colaboradores; *Chemosphere* **2007**, 66, 106.

[37] Kirino, Y.; Ohkuma, T.; Kwan, T., *Chem. Pharm. Bull.* **1981**, 29, 29.

[38] Ciesla, P.; Kocot, P.; Mytych, P.; Stasicka, Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem* **2004**, 224, 17.

[39] Lee, J. Y.; Kim, J. W.; Lim, H. S.; Joo, W. H.; Cho, Y. K.; Moon, J. Y., *Toxicol. Lett.* **2005,** 157, 139.

[40] Laat, J.; Tace, E.; Dore, M., *Water Res.* **1994**, 28, 2507.