
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

ALLAN CEZAR VIEIRA DOS SANTOS

**Emprego da Análise por Injeção Sequencial (SIA) e de Métodos
Estatísticos para a Otimização de Processos Oxidativos
Avançados Visando o Tratamento de Amostras da Indústria de
Tintas**

Tese de Doutorado

ORIENTADOR

PROFESSOR DOUTOR JORGE CÉSAR MASINI

Data de Depósito na SPG:

31/05/2010

ALLAN CEZAR VIEIRA DOS SANTOS

**Emprego da Análise por Injeção Sequencial (SIA) e de
Métodos Estatísticos para a Otimização de Processos
Oxidativos Avançados Visando o Tratamento de
Amostras da Indústria de Tintas**

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

Orientador: Prof. Dr. Jorge César Masini

São Paulo

2010

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Santos, Allan Cezar Vieira dos
S237e Emprego da análise por injeção sequencial (SIA) e de métodos
estatísticos para a otimização de processos oxidativos avançados
visando o tratamento de amostras da indústria de tintas / Allan
Cezar Vieira dos Santos. -- São Paulo, 2010.
129p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Masini, Jorge César

1. Análise por injeção sequencial : Química 2. Estatística
aplicada à química analítica I. T. II. Masini, Jorge César, orientador.

543.08 CDD

Allan Cezar Vieira dos Santos

**Emprego da Análise por Injeção Sequencial (SIA) e de Métodos
Estatísticos para a Otimização de Processos Oxidativos Avançados
Visando o Tratamento de Amostras da Indústria de Tintas**

*Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em Química
(Química Analítica)*

Aprovado em: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

À minha mãe, minha grande companheira nessa vida.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, neste curto espaço, às muitas pessoas que se envolveram neste trabalho, sejam de maneira direta ou indireta:

- Ao Professor Jorge C. Masini por seu apoio, presença e companheirismo. Graças a ele, foi possível que eu, profissional da indústria, pudesse dar continuidade aos meus estudos acadêmicos e finalmente tornar-me um cientista!

- Aos meus companheiros do LQAAA (Laboratório de Química Analítica Ambiental Aplicada): Ana, Ausberta, Carlos Eduardo, Carlos Infante, Eni, José, Luciana, Luiz, Marilda, Ricardo e Sandro. Mais do que sugestões de trabalho, com vocês aprendi verdadeiras lições de vida!

- A todos os meus companheiros de trabalho na DuPont, especialmente a Augusto J. Dias, Carlos E. R. da Silva e Juilson N. M. da Silva, pois tiveram de assumir parte do meu trabalho nos momentos de minha ausência. À própria DuPont – Planta Guarulhos, representada por meus Gerentes Elmer L. J. Ruales e José V. Guindalini, por apoiar o desenvolvimento profissional de seus funcionários.

- Aos meus familiares: Ana E. de Jesus, mãe querida e dedicada, Jorge V. dos Santos, pai responsável e trabalhador, Ivan J. V. dos Santos e Helga S. V. dos Santos, irmão e cunhada queridos. Agradeço também à minha tia Maria E. S. de Godoi, e às minhas primas Rosane C. G. Fernandes e Sueni A. O. Campos pelo incentivo em todos os momentos.

- Aos meus amigos: Cristiano Machado, Andrea N. Machado e Paulo R. V. Moreira. Pela inestimável companhia recebida ao longo de todos estes anos. Por caminharem ao meu lado, não importando quão acidentada ou perigosa pudesse ser a trilha percorrida.

- À minha afilhada Ellen N. Machado, pois só as crianças sabem o que procuram, e com isso ela me ajudou em minha busca. O “Dindinho” te ama!

- A Deus, por ter-me confiado um talento. E coragem, para que eu não o enterrasse.

Muito obrigado!

“Labor Omnia Vincit”

Provérbio Latino

RESUMO

Santos, A. C. V. **Emprego da Análise por Injeção Sequencial (SIA) e de Métodos Estatísticos para a Otimização de Processos Oxidativos Avançados Visando o Tratamento de Amostras da Indústria de Tintas.** 2010. 129p. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Esta Tese descreve o emprego da Análise por Injeção Sequencial (SIA) e de métodos estatísticos visando a otimização do tratamento de amostras da indústria de tintas através de Processos Oxidativos Avançados (POA's), mais especificamente através das reações de Fenton e foto-Fenton. Estudos foram realizados com o composto modelo vermelho de alizarina S para a otimização de parâmetros da reação de Fenton e o com sal tetrassódico de ácido 3,4',4'',4'''-tetrassulfônico de ftalocianina de cobre para a otimização de parâmetros da reação de foto-Fenton em um foto-reator desenvolvido em laboratório. Nas condições obtidas com SIA, foi observada a degradação de 99,7% de alizarina e de 97% da ftalocianina de cobre. Uma amostra de efluente da indústria de tintas também foi considerada; para esta matriz, os resultados apontaram uma mineralização de 79% do efluente após a reação de foto-Fenton e de 45% após a reação de Fenton.

Palavras-chave: Análise por Injeção Sequencial, Processos Oxidativos Avançados, Métodos Estatísticos, Indústria de Tintas, Tratamento de Efluentes.

ABSTRACT

Santos, A. C. V. **Application of Sequential Injection Analysis (SIA) and Statistical Methods for the Optimization of Advanced Oxidative Processes Aiming the Treatment of Coatings Industry Samples.** 2010. 129p. PhD Thesis – Graduate Program In Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This Thesis describes the use of Sequential Injection Analysis (SIA) and statistical methods aiming the optimization of the treatment processes of coatings samples by Advanced Oxidative Processes (AOP's), specifically by Fenton and photo-Fenton reactions. Studies were performed with model compounds, alizarin red S for optimization of Fenton parameters and a copper phthalocyanine-3,4',4'',4'''-tetrasulfonic acid tetrasodium salt dye for optimization of photo-Fenton parameters in a homemade photo reactor. At SIA established conditions, it was observed a degradation of 99.7% of alizarin and 97% of the phthalocyanine dye. A sample of wastewater from the coatings industry was also considered; for this matrix, results showed a sample mineralization of 79% after photo-Fenton and 45% after Fenton reactions.

Keywords: Sequential Injection Analysis, Advanced Oxidative Processes, Statistical Methods, Coatings Industry, Wastewater Treatment.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 - A Análise por Injeção Sequencial (SIA)	15
1.1.1 - Histórico	15
1.1.2 - Características e operação do SIA.....	17
1.1.3 - As variações do SIA: Injeção de Esferas (BI), Laboratório em uma válvula (LOV) e a Cromatografia por Injeção Sequencial (SIC).....	19
1.1.4 - A Análise por Injeção Sequencial no Brasil.....	21
1.2 - Processos Oxidativos Avançados	29
1.2.1 – Visão geral.....	29
1.2.2 - As Reações de Fenton e Foto-Fenton.....	34
1.3 - Métodos estatísticos e Química.....	41
1.3.1 – Quimiometria.....	41
1.3.2 - Metodologia de Superfície de Resposta.....	42
1.3.3 - Planejamento Composto Central (PCC).....	43
1.4 - A indústria de tintas no Brasil	47
2. OBJETIVOS	49

3 – MATERIAIS	52
3.1 – Equipamentos	52
3.2 – Soluções, reagentes e amostra de efluente.....	54
3.3 – Construção do Foto-reator	55
3.4 – Câmara de diluição	58
4 – MÉTODOS	59
4.1 – Otimização da reação de Fenton – degradação de alizarina.....	59
4.2 – Avaliação de características de operação do foto-reator	64
4.3 – Otimização da reação de foto-Fenton – degradação da ftalocianina de cobre ..	64
4.4 – Comparação entre as reações de Fenton e foto-Fenton – mineralização do efluente da indústria de tintas	70
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
5.1 – Otimização da reação de Fenton – degradação de alizarina.....	74
5.1.1 – Características gerais	74
5.1.2 – Primeira superfície de resposta para alizarina	77
5.1.3 – Segunda superfície de resposta para alizarina	86

5.1.4 – Estudo cinético da degradação da alizarina.....	91
5.2 – Estudos envolvendo o uso do foto-reator	96
5.2.1 – Características gerais do foto-reator	97
5.2.2 – Degradação da ftalocianina de cobre através da reação de foto-Fenton.....	99
5.2.3 – Comparativo entre a aplicação das reações de Fenton e foto-Fenton visando a mineralização de efluente da indústria de tintas	106
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	113
7. REFERÊNCIAS	115
8. CURRICULUM VITAE	125

FIGURAS

	PÁGINA
Figura 1.1 - Esquema SIA típico.....	18
Figura 1.2 - Países com maiores números de publicações em SIA no mundo.....	22
Figura 1.3 - Classificação básica de alguns POA's.....	34
Figura 1.4 - Planejamento composto central para dois e três fatores.....	43
Figura 1.5 - Fragmentação do volume de tinta produzido no Brasil em função do setor.....	48
Figura 2.1 - Estrutura do vermelho de alizarina S.....	50
Figura 2.2 - Estrutura do sal tetrassódico de ácido 3,4',4'',4'''-tetrassulfônico de ftalocianina de cobre.....	51
Figura 3.1 - Descrição do projeto do foto-reator.....	56
Figura 3.2 - Imagens do foto-reator.....	57
Figura 3.3 - Câmara de diluição para o experimento de degradação da ftalocianina.....	58
Figura 4.1 - Configuração do sistema SIA para a otimização da reação de Fenton.....	59
Figura 4.2 - Imagem do sistema SIA empregado para a degradação de alizarina.....	60
Figura 4.3 - Configuração do sistema SIA para a otimização da reação de foto-Fenton.....	66
Figura 4.4 - Imagem do sistema SIA empregado para a foto-degradação de ftalocianina.....	67
Figura 4.5 - Sistema SIA para a otimização da mineralização do efluente da indústria de tintas.....	70
Figura 4.6 - Imagem do sistema SIA empregado para os experimentos de mineralização do efluente da indústria de tintas pelos processos Fenton e foto-Fenton.....	71
Figura 5.1 - Espectros de absorção molecular para o vermelho de alizarina S.....	75
Figura 5.2 - Dependência da absorbância a 422 nm em função da concentração de alizarina para diferentes valores de pH.....	75
Figura 5.3 - Dados registrados para a construção de uma curva analítica consistindo de cinco níveis de concentrações de alizarina: 10, 25, 50, 75 e 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$, em pH 3,5.....	77
Figura 5.4 - Primeira superfície de resposta para alizarina: fatores H_2O_2 / alizarina e H_2O_2 / FeSO_4	80
Figura 5.5 - Primeira superfície de resposta para alizarina: fatores H_2O_2 / alizarina e pH.....	80
Figura 5.6 - Primeira superfície de resposta para alizarina: fatores H_2O_2 / FeSO_4 e pH.....	81
Figura 5.7 - Gráficos de resíduos para a primeira superfície de resposta para alizarina.....	86

Figura 5.8 -	Teste de normalidade de Anderson-Darling para os resíduos obtidos na segunda superfície de resposta para alizarina.....	88
Figura 5.9 -	Gráficos de resíduos para a segunda superfície de resposta para alizarina.....	90
Figura 5.10 -	Segunda superfície de resposta para alizarina.....	90
Figura 5.11 -	Dados registrados para o ensaio # 4 da segunda superfície de resposta para alizarina.....	91
Figura 5.12 -	Variação da concentração de alizarina em função do tempo de reação para os ensaios da segunda superfície de resposta	93
Figura 5.13 -	Regressões obtidas para a determinação das constantes de velocidade para os ensaios da segunda superfície de resposta com alizarina.....	93
Figura 5.14 -	Gráfico de multi-variação para as constantes de velocidade em função das relações molares dos reagentes.....	95
Figura 5.15 -	Comparação entre uma solução de alizarina $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ antes e após o tratamento com os reagentes de Fenton.....	96
Figura 5.16 -	Perfil de temperatura observado nas paredes do reator após 20 minutos de operação.....	97
Figura 5.17 -	Perfil de temperatura das paredes do foto-reator em função do tempo.....	98
Figura 5.18 -	Espectro de emissão da lâmpada de mercúrio empregada nos experimentos com o foto-reator.....	99
Figura 5.19 -	Espectros de absorção molecular para o sal de ftalocianina de cobre.....	100
Figura 5.20 -	Superfícies de resposta obtidas para o estudo de foto-degradação da ftalocianina de cobre.....	103
Figura 5.21 -	Gráficos de resíduos para os ensaios do estudo de foto-degradação da ftalocianina de cobre.....	104
Figura 5.22 -	Registro dos dados para todos os ensaios realizados para a confecção da superfície de resposta para ftalocianina.....	105
Figura 5.23 -	Comparação entre soluções de sal de ftalocianina de cobre $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ antes e após o processo de foto-degradação por foto-Fenton.....	106
Figura 5.24 -	Superfície de resposta obtida para o estudo de foto-mineralização do efluente da indústria de tintas.....	109
Figura 5.25 -	Gráficos de resíduos para a superfície de resposta envolvendo o processo foto-Fenton para a mineralização do efluente.....	111
Figura 5.26 -	Gráficos de resíduos para a superfície de resposta envolvendo o processo Fenton para a mineralização do efluente.....	111

TABELAS

	PÁGINA
Tabela 1.1 - Comparativo entre características básicas do SIA e FIA.....	17
Tabela 1.2 - Resumo dos artigos em SIA com pesquisadores brasileiros (em ordem de publicação).....	26
Tabela 1.3 - Potenciais de óxido-redução de alguns agentes oxidantes....	30
Tabela 4.1 - Sequência de etapas para a construção “in-line” da curva analítica (alizarina).....	61
Tabela 4.2 - Dados complementares para a construção da curva analítica (alizarina).....	61
Tabela 4.3 - Sequência de etapas para a execução do estudo de degradação da alizarina pelo SIA.....	62
Tabela 4.4 - Sequência de etapas para efetuar um ponto da curva analítica através do sistema SIA (ftalocianina).....	68
Tabela 4.5 - Sequência de etapas para a execução do estudo de foto-degradação da ftalocianina pelo SIA.....	69
Tabela 4.6 - Sequência de etapas para a execução, por SIA, do estudo de mineralização do efluente da indústria de tintas pelas reações de Fenton e foto-Fenton.....	73
Tabela 5.1 - Planejamento e resultados da primeira superfície de resposta para alizarina.....	78
Tabela 5.2 - Coeficientes de regressão estimados para o primeiro planejamento de superfície de resposta envolvendo alizarina.....	79
Tabela 5.3 - Tabela ANOVA para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, de um modelo linear nos parâmetros.....	83
Tabela 5.4 - Análise de variância para o modelo da primeira superfície de resposta para alizarina.....	83
Tabela 5.5 - Planejamento e resultados da segunda superfície de resposta envolvendo alizarina.....	87
Tabela 5.6 - Coeficientes de regressão estimados para o segundo planejamento de superfície de resposta envolvendo alizarina.....	87
Tabela 5.7 - Análise de variância para o modelo da segunda superfície de resposta para alizarina.....	89
Tabela 5.8 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem obtidas para as reações de degradação da alizarina nos ensaios da segunda superfície de resposta.....	94
Tabela 5.9 - Planejamento e resultados da primeira superfície de resposta para o sal de ftalocianina de cobre.....	102
Tabela 5.10 - Coeficientes de regressão estimados para o planejamento de superfície de resposta envolvendo ftalocianina.....	102
Tabela 5.11 - Análise de variância para o modelo da superfície de resposta para foto-degradação da ftalocianina de cobre.....	104

Tabela 5.12 - Planejamento e resultados das superfícies de resposta para o efluente da indústria de tintas.....	108
Tabela 5.13 - Coeficientes de regressão estimados para o planejamento de superfície de resposta envolvendo o efluente da indústria de tintas.....	109
Tabela 5.14 - Análise de variância para o modelo da superfície de resposta para a foto-mineralização do efluente da indústria de tintas.....	110
Tabela 5.15 - Análise de variância para o modelo da superfície de resposta para a mineralização do efluente da indústria de tintas.....	110

1. INTRODUÇÃO

1.1 - A Análise por Injeção Sequencial (SIA)

1.1.1 - Histórico

A busca por métodos analíticos com alta frequência de amostragem, baixo consumo de amostra e reagentes e um mínimo de interferência humana teve seu primeiro passo somente na metade do século passado, com a introdução dos métodos em fluxo, especialmente após o trabalho de Skeggs (Skeggs Jr., 1957). Neste trabalho surgia a Análise em Fluxo Contínuo Segmentado (SCFA) com uma proposta inovadora: a análise química, normalmente empregada por via úmida, poderia ser realizada em um fluxo contínuo de amostra e reagentes, ao invés de discretamente (em batelada). Quase 20 anos depois, assessorando a instalação do Laboratório de Química Analítica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (CENA-USP), o Dr. Jaromir Ruzicka trabalhou por um ano com pesquisadores brasileiros, a saber, Henrique Bergamin Filho, Elias Ayres Guidetti Zagatto e Francisco José Krug. Os resultados aqui obtidos foram cruciais para a criação de um novo método, a Análise por Injeção em Fluxo (FIA), que foram posteriormente complementados e publicados por Ruzicka (Ruzicka e Hansen, 1975) pouco depois de seu retorno à Europa. A co-autoria dos pesquisadores brasileiros só foi apontada mais tarde (Stewart et al., 1976; dos Reis, 1996).

A Análise por Injeção em Fluxo tem como conceito básico a introdução da amostra em um fluido transportador (que pode ser uma solução reagente), cuja função é deslocar a zona de amostra introduzida ao longo de todo o sistema até o detector. Os primeiros sistemas FIA empregavam uma seringa para a introdução de amostra, daí derivando-se o termo “Injeção” no nome (dos Reis, 1996). Dentro deste sistema, a

amostra pode misturar-se aos reagentes e / ou passar por etapas de tratamento, tais como diálise ou pré-concentração do analito em suportes sólidos. Do ponto de vista evolutivo, três novos conceitos surgiram: 1 – A amostra deixava de ser continuamente aspirada para o sistema em fluxo (característica do SCFA), levando assim a um menor consumo da mesma; 2 – As bolhas de ar empregadas em SCFA para impedir a intercontaminação entre amostras foram dispensadas (desde que os volumes de reagentes, vazões e dimensões fossem devidamente otimizados). A remoção de bolhas permitiu não só um aumento na frequência de amostragem (pois as mesmas não necessitavam mais ser removidas antes da chegada da zona de reação ao detector), como também a exploração dos gradientes de concentração da zona de reação; 3 – Passou-se a explorar a quantificação do analito antes mesmo que a reação entre amostra e reagente tivesse atingido o equilíbrio químico. A consequência imediata foi o aumento da frequência de amostragem (número de determinações que um sistema operando continuamente pode realizar por unidade de tempo) e a possibilidade da exploração de aspectos cinéticos.

Em 1990, os sistemas FIA já se encontravam popularizados e largamente empregados em Química Analítica. Segundo Lenehan et al. (2002), havia, porém, dois obstáculos para o emprego de FIA em monitoramento de processos: o primeiro estava relacionado com a necessidade de se reconfigurar todo o aparato no caso de necessidade de se determinar um novo analito e, o segundo, com o custo relativamente alto de manutenção das bombas peristálticas. O segundo fator, entretanto, é questionável, pois o custo operacional de uma bomba peristáltica é muito baixo, e essa premissa foi uma das principais para que a mesma se tornasse tão popular em sistemas FIA. Do ponto de vista de manutenção, é a simplicidade do sistema SIA, dotado de uma linha principal, que o torna economicamente atraente: sistemas com quatro ou mais linhas de transmissão (comuns em FIA) requerem atenção continuada do analista para a detecção de eventuais vazamentos ou variação de vazões operacionais. Buscando então por uma ferramenta projetada para o monitoramento de processos, Ruzicka e Marshall (1990), a partir de pesquisas no Centro de Química Analítica de Processos da Universidade de Washington (CPAC), publicam o trabalho original sobre a Análise por Injeção Sequencial (SIA) que posteriormente foi considerada a segunda geração dos métodos em fluxo. O emprego do termo “gerações” deve ser associado apenas com a cronologia na qual as variações para

os sistemas de injeção surgiram, cuidando-se assim em evitar a ideia errônea de que o SIA, por se tratar de um equipamento de 2ª geração, seja instrumentalmente “superior” ao FIA. As técnicas são complementares e não excludentes entre si. Um comparativo entre ambas está disponível na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Comparativo entre características básicas do SIA e FIA

Característica	SIA	FIA
Complexidade do sistema	Menor	Maior
Conhecimento mínimo em programação	Necessário	Opcional
Consumo de reagentes	Menor	Maior
Controle computadorizado	Necessário	Opcional
Custo de aquisição	Maior	Menor
Dispersão por confluência	Ausente	Presente
Flexibilidade para a escolha de volumes de amostra e reagentes	Maior	Menor
Frequência de amostragem (valores típicos)	< 60 análises h ⁻¹	> 100 análises h ⁻¹
Linha de transmissão (injeção → detecção)	Única	Variável
Possibilidade de automação	Alta	Alta
Tempo de operação sem necessidade de ajuste de parâmetros como vazão (“robustez”)	Maior	Menor

1.1.2 - Características e operação do SIA

A Figura 1.1 demonstra as partes principais de um sistema SIA comum. Tal qual um sistema FIA, baseia-se nos mesmos princípios: injeção precisa de amostra, dispersão controlada e tempos de reação com alta repetibilidade.

O coração do sistema é dado por uma válvula seletora rotatória (multiportas) cuja finalidade é permitir a comunicação entre cada uma das portas (indicadas com a numeração 1-8) através da porta central; esta porta, por sua vez, está conectada a uma bobina coletora. O objetivo desta bobina é agrupar as zonas (também chamadas de plugues) de amostra e reagentes que são aspiradas através das diferentes portas sem que estas zonas atinjam o sistema de propulsão. Cada uma das portas pode estar associada a reservatórios de reagentes / resíduos, bobinas auxiliares, câmaras de diluição, detectores ou outros sistemas complementares. Uma seringa acoplada a uma bomba de pistão é o sistema de propulsão mais comumente empregado: através de uma válvula seletora de

duas vias, pode-se aspirar o fluido ou solução transportadora (posição de entrada, conforme mostrado na Figura 1.1) e posteriormente, com a válvula seletora alternada para a posição de saída (na qual a seringa é colocada em contato com a bobina coletora e a válvula rotatória), realizar toda a movimentação bidirecional de fluidos necessária para o registro do sinal analítico. É importante ressaltar que há a parada automática da bomba quando a válvula rotatória / seletora encontra-se em operação, evitando-se assim a pressurização do sistema.

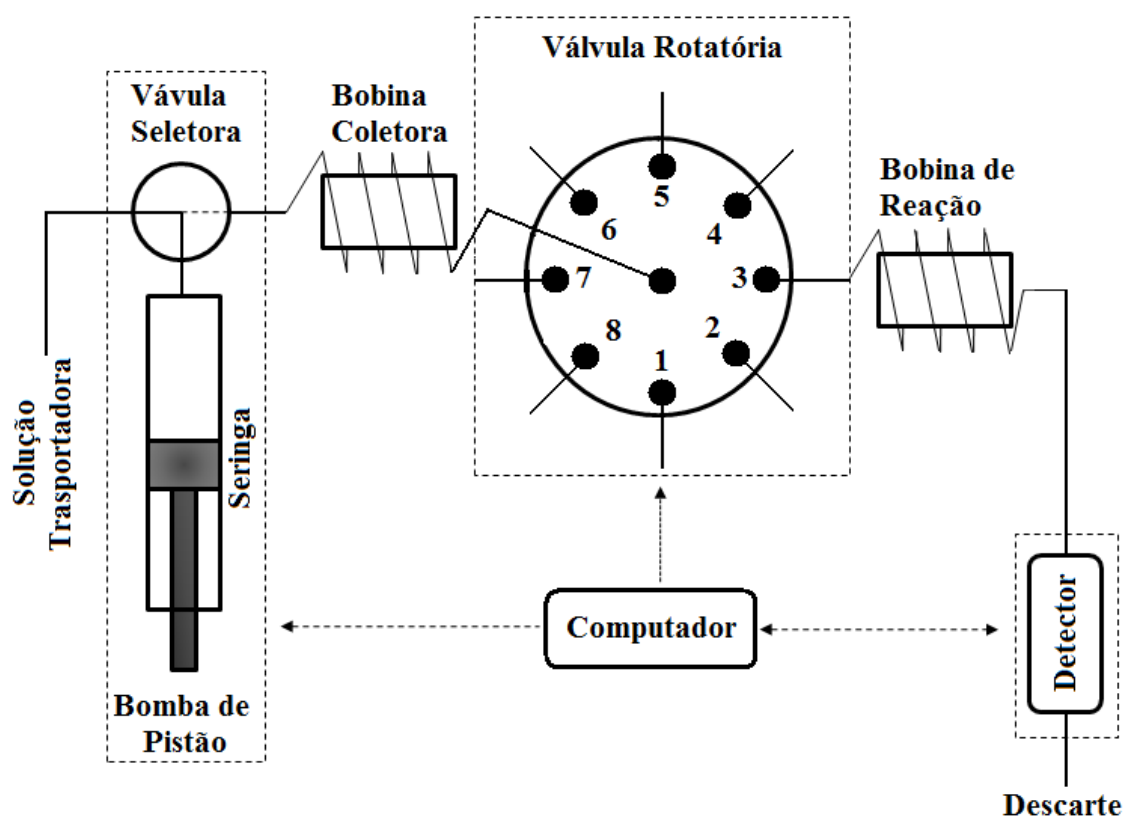


Figura 1.1 - Esquema SIA típico.

Para a realização de uma análise, volumes predeterminados de reagentes e amostra são aspirados sequencialmente para o interior da bobina coletora. Revertendo-se a direção do fluxo, as zonas são transportadas em direção ao detector através de uma bobina de reação, cuja função é garantir um percurso analítico mínimo para a sobreposição das zonas por efeitos de dispersão axial e radial, além de, em menor grau,

difusão molecular. Um estudo sobre estes processos de dispersão e difusão estão detalhados por Gübeli et al. (1991). Toda a operação é controlada por um computador que disponha de programa específico para o SIA. As partes do sistema (indicadas pela linha tracejada na Figura 1.1) tornam-se então gerenciáveis pelo operador exclusivamente através da interface computadorizada.

Para a otimização de um método em SIA devem ser considerados parâmetros físicos do reator tais como diâmetro, comprimento e geometria do mesmo. Além disso, condições como grau de sobreposição das zonas de reagente e amostra, tempo de reação e concentração de reagentes também influenciam o resultado final (Masini, 2008). Não há em sistemas SIA o processo de mistura de reagentes por confluência; para métodos em que seja necessária a mistura de três ou mais zonas de reagentes, normalmente empregam-se câmaras de diluição. Em alguns casos, devido às exigências do próprio trabalho, deve-se restringir a dispersão entre as zonas de reagentes e o fluido transportador; nestes casos, a introdução de duas bolhas de ar (Vieira et al., 1998), uma imediatamente antes e outra logo após as zonas de reagentes pode ser empregada, explorando-se assim o conceito de análise em fluxo monossegmentado – MSFA (Pasquini e de Oliveira, 1985).

1.1.3 - As variações do SIA: Injeção de Esferas (BI), Laboratório em uma válvula (LOV) e a Cromatografia por Injeção Sequencial (SIC)

O sistema de injeção de esferas (*Bead Injection – BI*) surgiu em 1999. Proposto por Ruzicka e Scampavia (1999), o conceito baseia-se no uso de suspensões de materiais funcionais, tais como resinas de troca iônica, que são direcionados a uma linha específica do SIA. Em sua forma mais simples, esta linha possui um dispositivo, normalmente uma tela com abertura inferior ao diâmetro médio das partículas em suspensão, cuja finalidade é permitir o empacotamento das partículas à medida que a solução atravessa a mesma. Uma descrição detalhada dos diferentes dispositivos de empacotamento é dada no trabalho de Chandler e Brockman (2000). Assim, obtém-se

mini-colunas empacotadas *in situ*, que podem ser empregadas como reagentes sólidos e posteriormente dispostas após cada ensaio, permitindo assim a renovação das superfícies reativas. A princípio, desde que não direcionadas para um sistema destrutivo de análise (tal como absorção atômica), é possível tratar e recuperar as esferas. O SIA é capaz de gerar estas colunas de forma repetitiva e reprodutiva desde que parâmetros tais como a concentração da suspensão, o tamanho / comprimento da coluna a ser formada, volume de suspensão e vazão de transferência sejam cuidadosamente avaliados. A escolha do material sólido deve restringir-se a materiais “macios”, impedindo assim que haja um desgaste rápido da válvula rotatória decorrente das constantes trocas de portas que a mesma executa durante o procedimento.

Pouco tempo depois, em 2000, surge o conceito de “Laboratório em uma válvula” (*Lab-On-Valve, LOV*). Proposto por Ruzicka (2000), trata-se da miniaturização da linha do sistema em fluxo que envolve o processamento de amostra em uma única placa (“chip”) acoplada a uma das portas da válvula rotatória do SIA, onde operações como diluição, mistura de reagentes, incubação e detecção podem ser realizadas. A diminuição para apenas alguns microlitros do consumo de reagentes e amostras torna-a uma técnica atraente para experimentos envolvendo reagentes biológicos (enzimas ou imunoenaios), onde o custo ou a disponibilidade dos mesmos são restrições frequentes aos trabalhos dos pesquisadores nesta área.

A variante mais recente é a Cromatografia por Injeção Sequencial (*Sequential Injection Chromatography – SIC*), proposta em 2003 por Huclová et al. (2003); neste trabalho, utilizando-se de uma coluna monolítica de sílica porosa como fase estacionária acoplada a uma das portas do SIA, foi possível realizar a separação de ácido salicílico e metil-salicilato em preparações farmacêuticas em modo isocrático. Apesar de fases sólidas estacionárias terem sido empregadas anteriormente para a pré-concentração de analito ou para a eliminação de interferentes (via BI, por exemplo), somente neste artigo houve o interesse em se separar as espécies presentes em uma mistura, quantificando-as tal qual o processo cromatográfico propriamente dito.

1.1.4 - A Análise por Injeção Sequencial no Brasil

Conforme levantamento realizado na *Web of Science (WoS)* em 27/02/2010, foram observados 1276 artigos que se enquadravam nos critérios *Topic=(“sequential injection”) OR Topic=(“bead injection”) OR Topic=(“lab on valve”)*, considerando-se todos os artigos publicados no período 1990 - 2010 e pertencentes à base de dados *Sci-expanded*.

O Brasil ocupa a quinta posição em número de publicações sobre o SIA, com um total de 97 publicações. Este número foi obtido a partir da restrição da pesquisa acima para *Countries/Territories=(Brazil)* Os maiores núcleos de pesquisa encontram-se na Universidade de São Paulo (Campus SP e CENA – Centro de Energia Nuclear na Agricultura), Universidade Federal de São Carlos, Universidade Estadual de Campinas e Universidade Federal da Bahia. Ainda com os dados obtidos nesta última restrição, a Figura 1.2 estabelece os países que mais desenvolveram pesquisas neste método em fluxo.

Com o surgimento do SIA em 1990, registra-se em 1995 a primeira publicação envolvendo brasileiros (Masini et al., 1995), mas apenas em 1997 surge o trabalho no qual uma instituição brasileira passa a fazer parte do grupo de trabalho (Araújo et al., 1997). Através da análise dos 97 resultados, foi desenvolvida a Tabela 1.2 contemplando 65 artigos que se enquadram no escopo desta revisão. É notório o trabalho conjunto entre brasileiros e o grupo de pesquisas da Universidade do Porto: os primeiros cinco trabalhos desenvolvidos no Brasil foram frutos dos esforços da equipe do CENA e do CEQUP. Desde então, as publicações envolvendo brasileiros têm apresentado uma frequência de aproximadamente cinco publicações por ano.

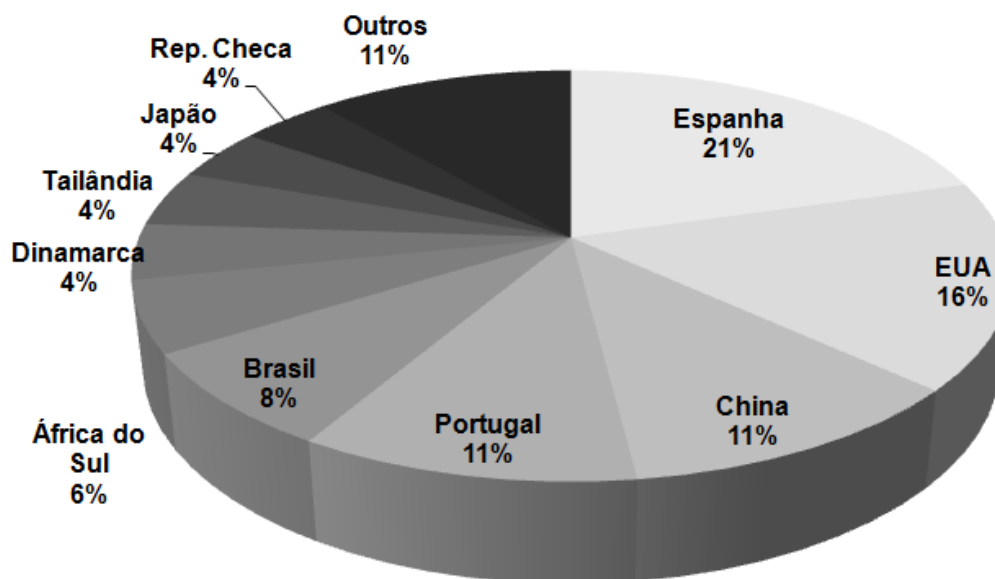


Figura 1.2 - Países com maiores números de publicações em SIA no mundo.

Outra característica marcante trata dos tipos de matrizes consideradas: em sua maioria estão relacionadas ao segmento agrícola, principalmente alimentos (industrialmente processados ou não) e defensivos agrícolas em amostras ambientais. Análises em vinho (Araújo et al., 1997; Luca et al., 1998; Oliveira et al., 1998; Neira et al., 2000; Vieira et al., 2003; Oliveira et al., 2006), leite e sucos (Oliveira et al., 1998; Silva et al., 1999; Oliveira et al., 2000A; Silva et al., 2000B; Vieira et al., 2003; Lemos et al., 2008; Morte et al., 2009) são temas recorrentes: controlar o nível de determinadas substâncias é uma forma de garantir a qualidade e as características organolépticas dos alimentos, além de permitir o aprimoramento dos agroprodutos brasileiros, tornando-os ainda mais competitivos no mercado internacional. Um trabalho voltado ao desenvolvimento de software para SIA foi proposto por Neira et al. (2000) para a determinação de Fe em amostras de vinho branco. Outras matrizes e analitos considerados por outros autores foram: silagem - nitrogênio em formas diversas (Silva et al., 2000A), digeridos de arroz, soja, café, citrinos, laranja e palmeiras - nitrogênio total (Carneiro et al., 2000), cana-de-açúcar e milho – açúcares (Silva et al., 2001A), amostras de plantas, soro sanguíneo e fígado de boi – sulfato (Vieira et al., 2001), farináceos e grãos - ácido fítico (Sartini e Oliveira, 2002) e promotores de crescimento

para agricultura - ácido giberélico (Santos et al., 2004B). O trabalho de Grassi et al. (2004) visou a determinação de zinco e fosfato em extratos de solo, sendo estes analitos também de interesse agrícola; neste estudo, o sistema procedia à determinação de zinco somente se os resultados obtidos na determinação de fosfato ultrapassassem um certo valor limite ($5,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ P}$). Atrazina (dos Santos et al., 2005B; dos Santos et al., 2005A; dos Santos et al., 2009), paraquat (Infante e Masini, 2007), picloram (dos Santos e Masini, 2007), metil-paration (dos Santos e Masini, 2008), e triazinas - simazina, atrazina e propazina (dos Santos et al., 2009) foram os defensivos agrícolas estudados: a alta persistência destes compostos no meio ambiente, associados à toxicidade e fácil capacidade de percolação para lençóis freáticos os tornam importantes analitos para controle de culturas, servindo não apenas como parâmetros para o monitoramento ambiental mas também para o emprego racional destes compostos na lavoura.

Alguns trabalhos relacionados com a temática “água” na verdade destinaram-se a estudos físico-químicos ou para melhorias em processos analíticos ou industriais. Uma comparação entre diferentes formas de amostragens (binária, sanduíche e monossegmentada) foi realizada para a determinação espectrofotométrica de Fe(II) (Vieira et al., 1998). A determinação de carbaryl em água (Reis et al., 1999) visou a comparação entre sistemas FIA - multicomutação e amostragem binária (Reis et al., 1994) e SIA através de figuras de mérito como limite de detecção, frequência de amostragem e consumo de reagentes. O uso de preparações aquosas foi empregado por Silva et al. (2003) para a determinação de S^{2-} em fluxo monossegmentado; posteriormente, Silva e Masini (2004) propuseram e aplicaram uma cela de difusão gasosa para a determinação deste mesmo analito. Aproveitando-se da frequência de amostragem superior dos métodos em fluxo frente a trabalhos em batelada, Abate et al. (2006) realizaram estudos de monitoramento da adsorção de ácido fúlvico em vermiculita modificada. O trabalho proposto por Masini (2008) é um experimento didático para a demonstração de parâmetros importantes no desenvolvimento de novos procedimentos analíticos em SIA, em particular a sobreposição das zonas de amostra e reagentes.

Os artigos relacionados com amostras de águas (ou extratos de sedimentos) abordaram cátions de metais alcalinos terrosos - cálcio e magnésio (Araújo et al., 1998), ferro (Galhardo e Masini, 2001), manganês (Costa et al., 2003), além de metais pesados tais como cobre (Oliveira et al., 2000B; Vidotti et al., 2004) e mercúrio (Sartini et al., 2003; Vidotti et al., 2004). Um dos trabalhos (da Silva e Masini, 2000) demonstrou a determinação simultânea de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em extratos de sedimentos de rios. Ânions estudados foram fosfato e silicato (Galhardo e Masini, 2000), sulfeto (Silva et al., 2001B), nitrato (Galhardo e Masini, 2001; Santos et al., 2004A), nitrito (Galhardo e Masini, 2001) e cloreto (Santos et al., 2004A).

Considerando-se o campo de aplicação industrial, podem-se ressaltar os trabalhos relacionados ao controle de etanol combustível (de Oliveira et al., 2005; de Oliveira e Korn, 2006; Alhadef et al., 2008). Com o surgimento recente da frota de veículos automotores bi-combustíveis, novos processos analíticos certamente se farão necessários nesta área em franca expansão. Há ainda trabalhos visando a determinação de etanol em bebidas alcoólicas e em bioprocessos (Alhadef et al., 2007; Alhadef et al., 2008). Considerando-se metais na área industrial, foram realizados trabalhos envolvendo a determinação dos mesmos em banhos de eletrodeposição - Cr^{6+} , Ni^{2+} (Oliveira e Masini, 1998; da Silva et al., 2004A) e aço - Cr^{6+} (de Oliveira et al., 2001) ou latão - Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} (Dias et al., 2004). Um destes trabalhos (da Silva et al., 2004A) é um dos poucos (dentre os apontados na Tabela 1.2) a tratar da determinação de mais de uma característica da amostra por mais de um sistema de detecção distinto (potenciometria para pH e Cl^- e espectrofotometria para Ni^{2+}). Considerando a determinação de Ni^{2+} em aço, Vieira et al. (2006) propuseram um sistema em fluxo capaz de operar em quatro “modalidades” distintas, a saber: FIA-MSFA (análise em fluxo monossegmentado), FIA-MBS - multicomutação e amostragem binária, FIA-SS - amostragem sanduíche (Alonso et al., 1987) e SIA, permitindo assim a comparação de cada um destes sistemas através de suas figuras de mérito.

Os pesquisadores brasileiros também têm se dedicado a estudar os efluentes da indústria, notoriamente os gerados na produção de tintas, visando a determinação de metais pesados (dos Santos e Masini, 2006) ou buscando alternativas para o tratamento

da carga orgânica através de processos oxidativos avançados (POA's), principalmente pela reação de Fenton (dos Santos e Masini, 2009C) e foto-Fenton (dos Santos e Masini, 2009B; dos Santos e Masini 2009A).

No campo da indústria farmacêutica, há trabalhos focados na determinação de vitamina B₆ (Fernandes et al., 2001), Fe²⁺ (Oliveira e Masini, 2001; Silva e Masini, 2002), Cl⁻ (Pimenta et al., 2004), metoprolol, acebutolol e propranolol (Passos et al., 2008), além de midazolam e diazepam (Amorim et al., 2008). Um destes trabalhos (Pimenta et al., 2004) é o único a empregar dois meios de detecção (espectrofotometria e potenciometria) para a determinação de um único analito; esta abordagem, segundo os autores, permite uma estimativa com maior exatidão da concentração do analito na amostra.

Há, finalmente, os trabalhos que não se enquadram nas classes anteriores. Três artigos tratam do monitoramento de meios de cultura de algas marinhas ou de fermentação através da determinação de fosfato (Masini et al., 1995; Masini et al., 2001), nitrato e nitrito (Masini et al., 2001) e aminoácidos (Rigobello-Masini et al., 2008). Um único trabalho tem foco em análise forense, visando a determinação do teor de cocaína em amostras apreendidas pela polícia, o que permite traçar possíveis rotas de tráfico (da Silva et al., 2008). Dois artigos tratam da determinação de espécies em urina: o primeiro (Costa et al., 2002) descreve a quantificação de Pd e o segundo, de compostos de arsênio (Suárez et al., 2009); é também o único a empregar o sistema de ICP-MS para a confirmação das espécies estudadas.

Tabela 1.2 – Resumo dos artigos em SIA com pesquisadores brasileiros (em ordem de publicação)

Analito	Matriz	Frequência de amostragem (h ⁻¹)	Faixa linear de trabalho	Limite de Detecção	Detecção ^(a)	Ref.
PO ₄ ³⁻	Meio aeróbico de fermentação de <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	25	0,1 – 30 mmol L ⁻¹	-	Espec.	Masini et al., 1995
L(+)-Lactato	Vinho	14	0,25 – 2,5 g L ⁻¹	0,074 g L ⁻¹	Espec.	Araújo et al., 1997
Ca ²⁺ / Mg ²⁺	Água mineral	122 / 116 (Ca ²⁺) 135 / 114 (Mg ²⁺)	0,03 – 10,00 / 0,58 – 200 mg L ⁻¹ (Ca ²⁺) 0,03 – 1,5 / 0,8 – 50 mg L ⁻¹ (Mg ²⁺)	0,03 / 0,58 mg L ⁻¹ (Ca ²⁺) 0,03 / 0,8 mg L ⁻¹ (Mg ²⁺)	E.A.A.C.	Araújo et al., 1998
Fe (total)	Água natural	-	-	-	Espec.	Vieira et al., 1998
Glicerol e 2,3-butanodiol	Vinho	33	-	220 mg L ⁻¹	Potenc.	Luca et al., 1998
P	Vinho, suco de laranja, leite e vegetais	16	20,0 – 400,0 mg L ⁻¹ (P - PO ₄)	-	Espec.	Oliveira et al., 1998
Cr ⁶⁺	Banho de eletrodeposição e aço	80 (c/ diluição) 120 (s/ diluição)	0,2 – 2 mg L ⁻¹ podendo ser ampliado até 100 mg L ⁻¹ por diluição	0,045 mg L ⁻¹	Espec.	Oliveira e Masini, 1998
Carbaryl	Água	20 – SIA 70 – Multicomut. 90 – FIA	-	40 µg L ⁻¹ (SIA) 26 µg L ⁻¹ (FIA e Multicomutação)	Espec.	Reis et al., 1999
Cl ⁻	Leite	-	-	0,71x10 ⁻³ mol L ⁻¹	Condut.	Silva et al., 1999
Cu ²⁺	Água (de abastecimento)	45 / 70	-	0,5 / 1,2 µg L ⁻¹	Espec.	Oliveira et al., 2000B
N (diferentes formas)	Silagem	30	-	3,0 mg L ⁻¹	Potenc.	Silva et al., 2000A
Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ²⁺	cenoura, leite, água de côco	-	5,0 – 50 mg L ⁻¹ Mg ²⁺ 15,0 – 150 mg L ⁻¹ Ca ²⁺ 2,0 – 20,0 mg L ⁻¹ Fe ²⁺	-	Espec.	Oliveira et al., 2000A
Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺	Sedimento de rio	30 - 45	0,01 – 0,2 mg L ⁻¹ Cu 0,01 – 0,4 mg L ⁻¹ Pb 0,01 – 0,05 mg L ⁻¹ Cd 0,05 – 0,4 mg L ⁻¹ Cd 0,05 – 0,2 mg L ⁻¹ Zn	0,012 mg L ⁻¹ Cu 0,026 mg L ⁻¹ Pb 0,0084 mg L ⁻¹ Cd 0,037 mg L ⁻¹ Cd 0,042 mg L ⁻¹ Zn	V.R.A.	da Silva e Masini, 2000
PO ₄ ³⁻ , SiO ₃ ²⁻	Água, sedimento de rio, meio de cultura de algas	75 (PO ₄ ³⁻) 40 (SiO ₃ ²⁻)	0,2 – 7,0 mg L ⁻¹ (PO ₄ ³⁻) 5 – 50 mg L ⁻¹ (SiO ₃ ²⁻)	0,1 mg L ⁻¹ (PO ₄ ³⁻) 1 mg L ⁻¹ (SiO ₃ ²⁻)	Espec.	Galhardo e Masini, 2000
Fe (total)	Vinho	10	2 – 14 mg L ⁻¹	0,6 mg L ⁻¹	Espec.	Neira et al., 2000
N (total)	Digeridos de arroz, soja, café, citrinos, laranja e palmeira	14	1 – 6% N (base seca)	-	Espec.	Carneiro et al., 2000
Uréia	Leite e fertilizante	20	1x10 ⁻³ – 1x10 ⁻² mol L ⁻¹	6x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	Potenc.	Silva et al., 2000B
S ²⁻ volátil	Sedimento de rio	60	0,05 – 2 mg L ⁻¹ , podendo chegar a até 32 mg L ⁻¹ por diluição <i>in-line</i>	40 µg L ⁻¹	Espec.	Silva et al., 2001B
Cr ⁶⁺	Amostras de aço certificadas	80	1,0 – 10,0 mg L ⁻¹	-	Espec.	de Oliveira et al., 2001
SO ₄ ²⁻	Amostras de plantas, soro sanguíneo e fígado de boi	30 – SIA 40 – MSFA 40 – FIA-MBS 40 – FIA-SS	40 – 200 mg L ⁻¹ – SIA 20 - 125 mg L ⁻¹ – MSFA 40 - 200 mg L ⁻¹ – FIA-MBS 40 - 200 mg L ⁻¹ – FIA-SS	33 mg L ⁻¹ – SIA 15 mg L ⁻¹ – MSFA 30 mg L ⁻¹ – FIA-MBS 29 mg L ⁻¹ – FIA-SS	Turbid.	Vieira et al., 2001

Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	Água natural e efluente	20	0,010 – 1,0 mg L ⁻¹ N (NO ₂ ⁻) 0,02 – 2,0 mg L ⁻¹ N (NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻) 0,050 – 6,0 mg L ⁻¹ (Fe ²⁺ + Fe ³⁺)	6 µg L ⁻¹ (NO ₂ ⁻) 8 µg L ⁻¹ (NO ₃ ⁻) 0,02 mg L ⁻¹ (Fe ²⁺) 0,03 mg L ⁻¹ (Fe ²⁺ + Fe ³⁺)	Espec.	Galhardo e Masini, 2001
Vitamina B ₆ Fe ²⁺	Polivitamínicos Anti-anêmicos	- 100	5x10 ⁻⁵ – 1x10 ⁻² / 1x10 ⁻⁴ – 1x10 ⁻² mol L ⁻¹ , 5,0 – 40,0 mg L ⁻¹	- 0,97 mg L ⁻¹	Potenc. Espec.	Fernandes et al., 2001 Oliveira e Masini, 2001
Sacarose, frutose, glicose PO ₄ ³⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	Cana de açúcar, milho Meio de cultura da alga marinha <i>T.s gracilis</i> e meio de fermentação da <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	24 80 PO ₄ ³⁻ 40 NO ₃ ⁻ 72 NO ₂ ⁻	- 8 – 65 / 80 – 968 µmol L ⁻¹ PO ₄ ³⁻ 18 – 430 µmol L ⁻¹ NO ₃ ⁻ 1 – 30 µmol L ⁻¹ NO ₂ ⁻	0,13% m v ⁻¹ sacarose -	Potenc. Espec.	Silva et al., 2001A Masini et al., 2001
Pd Ácido fítico	Urina humana Aveia, arroz, trigo, milho, mandioca, feijão, lentilha, ervilha e soja	10 60	30-200 ng L ⁻¹ 50,0 – 200,0 mg L ⁻¹	9 ng L ⁻¹ 3,5 mg L ⁻¹	E.A.A.E. Espec.	Costa et al., 2002 Sartini e Oliveira, 2002
Fe ²⁺	Anti-anêmicos	30	0,06 – 2,20 mg L ⁻¹ para diluição <i>in line</i> , sem remoção de bolhas (MSFA)	25 µg L ⁻¹	Espec.	Silva e Masini, 2002
Cl ⁻	Vinho e leite	8 (leite) 10 (vinho)	-	-	T.Potenc.	Vieira et al., 2003
S ²⁻ Mn Hg	Água Água Água de rio	38 - 20	0,17 – 1,0 mg L ⁻¹ 4,50 – 200,0 µg L ⁻¹ 2,5 – 30 µg L ⁻¹	0,040 mg L ⁻¹ - 0,9 µg L ⁻¹	Espec. E.A.A.C. Espec.	Silva et al., 2003 Costa et al., 2003 Sartini et al., 2003
H ⁺ (pH), Cl ⁻ , Ni ²⁺	Banho eletrolítico	40	1 – 5 (pH) 0,1 – 1,0 (Cl ⁻) 0,1 – 1,6 (Ni ²⁺)	-	Potenc. Espec.	da Silva et al., 2004A
Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺	Águas naturais Latão	- 20	- 15 – 75 mg L ⁻¹ (Cu ²⁺) 10 – 50 mg L ⁻¹ (Zn ²⁺) 2 – 10 mg L ⁻¹ (Pb ²⁺)	- 1% (m m ⁻¹ , para os três íons)	Potenc. Espec.	Santos et al., 2004A Dias et al., 2004
S ²⁻ Cl ⁻	Água Preparações farmacêuticas	20 60 (potenc.) 14 (espec.)	0,10 – 4,0 mg L ⁻¹ 1,00x10 ⁻⁵ – 1,00x10 ⁻² mol L ⁻¹ (potenc.) 1,00x10 ⁻³ – 1,00 mol L ⁻¹ (espec.)	60 µg L ⁻¹ - -	Espec. Potenc. Espec.	Silva e Masini, 2004 Pimenta et al., 2004
Cu ²⁺ , Hg ²⁺	Água de rio	45 (Cu ²⁺) 20 (Hg ²⁺)	5,0 – 500,0 µg L ⁻¹ (Cu ²⁺) 2,5 – 30,0 µg L ⁻¹ (Hg ²⁺)	0,63 µg L ⁻¹ (Cu ²⁺) 0,25 µg L ⁻¹ (Hg ²⁺)	Espec.	Vidotti et al., 2004
Ácido giberélico	Promotores de crescimento para agricultura	30	5x10 ⁻⁴ – 8x10 ⁻³ mol L ⁻¹	3x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	Potenc.	Santos et al., 2004B
PO ₄ ³⁻ , Zn ²⁺ Atrazina Aldeídos totais Atrazina	Extratos de solo Água de rio Etanol (combustível) Solo tropical	30 37 - 42 10 190	- 1,16x10 ⁻⁷ – 2,32x10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ 0,3 – 6 mg L ⁻¹ 1,16 – 18,5 µmol L ⁻¹	- 2,1x10 ⁻⁸ mol L ⁻¹ 60 µg L ⁻¹ 0,18 – 0,48 µmol L ⁻¹ , dependendo do meio de preparação dos extratos	Espec. V.O.Q. Espec. V.O.Q.	Grassi et al., 2004 dos Santos et al., 2005B de Oliveira et al., 2005 dos Santos et al., 2005A
SO ₄ ³⁻	Etanol (combustível)	27	-	0,27 mg L ⁻¹	Espec.	de Oliveira e Korn, 2006

Ni ²⁺	Ligas de aço	30 – SIA 40 – MSFA 40 – FIA-MBS 40 – FIA-SS	-	3,3 mg L ⁻¹ – SIA 1,0 mg L ⁻¹ – MSFA 2,5 mg L ⁻¹ – FIA-MBS 2,7 mg L ⁻¹ – FIA-SS	Espec.	Vieira et al., 2006
Ácido fúlvico	Água	72	0,10 – 10,0 mg L ⁻¹	0,020 mg L ⁻¹	Espec.	Abate et al., 2006
Glicerol	Vinho e cerveja	54	0,3 – 3,0 mmol L ⁻¹	-	Espec.	Oliveira et al., 2006
Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺	Efluente da indústria de tintas	30	0,20 – 9,0 µmol L ⁻¹	0,06 µmol L ⁻¹ (Cd ²⁺), 0,09 µmol L ⁻¹ (Pb ²⁺) 0,16 µmol L ⁻¹ (Cu ²⁺)	V.R.A.	dos Santos e Masini, 2006
Paraquat	Água	102	0,1 – 20 mg L ⁻¹	0,039 mg L ⁻¹	Espec.	Infante e Masini, 2007
Etanol	Amostras de bioprocessos e bebidas alcoólicas	7	0,005 – 0,04 g L ⁻¹	2,1x10 ⁻³ g L ⁻¹	Espec.	Alhadeff et al., 2007
Picloram	Água natural	37 - 41	0,10 – 2,50 mg L ⁻¹	0,036 mg L ⁻¹	V.O.Q.	dos Santos e Masini, 2007
Metil-paration	Água natural	25 - 61	0,010 – 0,50 mg L ⁻¹	2 µg L ⁻¹	V.O.Q.A.	dos Santos e Masini, 2008
Etanol	Gasool, bebidas alcoólicas e meio de fermentação	7	0,005 – 0,04 g L ⁻¹	2,1x10 ⁻³ g L ⁻¹	Espec.	Alhadeff et al., 2008
Metoprolol, acebutolol e propranolol	Preparações farmacêuticas	14	40,52 – 250 mg L ⁻¹ metoprolol 32,85 – 140 mg L ⁻¹ acebutolol 16,58 – 120 mg L ⁻¹ propranolol	12,16 mg L ⁻¹ metoprolol 9,86 mg L ⁻¹ acebutolol 4,97 mg L ⁻¹ propranolol	Espec.	Passos et al., 2008
PO ₄ ³⁻	Água e refrigerantes	70	-	4 mg L ⁻¹	Espec.	Masini, 2008
Mn	Farinhas de arroz e milho e leite para crianças	48	1,7 – 150,0 µg L ⁻¹	0,5 µg L ⁻¹	E.A.A.C.	Lemos et al., 2008
Aminoácidos	Extratos de <i>Tetraselmis gracilis</i>	-	1 – 25 µmol L ⁻¹ para Asp, Glu, Asn, Ser, Gln, Gly, Orn e Lys 0,5 – 10 µmol L ⁻¹ para Thr, Ctr, Arg, Ala, Tyr, e Phe	0,092 – 0,51 µmol L ⁻¹ (dependente do aminoácido determinado)	Fluor.	Rigobello-Masini et al., 2008
Cocaína	Amostras de cocaína apreendidas	12	100 – 1000 mg L ⁻¹	29,4 mg L ⁻¹	Espec.	da Silva et al., 2008
Midazolam e diazepam	Preparações farmacêuticas	-	-	1,2x10 ⁻³ g L ⁻¹ midazolam 6,8x10 ⁻² g L ⁻¹ diazepam	Potenc.	Amorim et al., 2008
Vermelho de alizarina S	Água	-	-	-	Espec.	dos Santos e Masini, 2009C
Simazina, atrazina e propazina	Água natural	27	0,050 – 0,50	10 µg L ⁻¹	Espec.	dos Santos et al., 2009
Sn	Sucos de frutas (enlatados)	70	1 – 10 mg L ⁻¹	0,38 mg L ⁻¹	Fluor.	Morte et al., 2009
Sal de ftalocianina de cobre	Água	-	-	-	Espec.	dos Santos e Masini, 2009B
Compostos de As	Camarão e urina liofilizada	-	-	-	I.C.P.	Suárez et al., 2009
Sal de ftalocianina de cobre	Água	-	-	-	Espec.	dos Santos e Masini, 2009A

(a) Detecção: Condu. = Condutimetria; E.A.A.C. = Espectrofotometria de absorção atômica em chama; E.A.A.E. = Espectrofotometria de absorção atômica eletrotérmica; Espec. = Espectrofotometria; Fluor. = Fluorimetria; I.C.P. = Espectrofotometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado hifenada com espectrometria de massas por campo setorial; Potenc. = Potenciometria; T.Poten. = Titulação Potenciométrica; Turbid. = Turbidimetria; Volt. = Voltametria; V.O.Q. = Voltametria de Onda Quadrada; V.O.Q.A. = Voltametria de Onda Quadrada Adsorviva; V.R.A. = Voltametria de redissolução anódica;

1.2 - Processos Oxidativos Avançados

1.2.1 – Visão geral

Os processos voltados para o tratamento de efluentes podem ser divididos em três grandes grupos, a saber: Biológico, Físico e Químico. Destes, os tratamentos biológicos têm recebido a maior atenção e importância, em parte devido à sua versatilidade em depurar uma grande variedade de poluentes orgânicos (Huang et al., 1993), além de representarem frequentemente o método de tratamento de menor custo quando comparado aos demais (Prousek et al., 2007). Como desvantagens, Freire et al., (2000) apontaram: 1) a grande área que deve ser destinada à planta de tratamento (em especial aos tratamentos por via aeróbia); 2) o rígido controle das condições para o correto desenvolvimento da atividade microbiana; 3) o longo tempo de tratamento normalmente associado a este tipo de processo e 4) o risco de os produtos de degradação microbiológica serem ainda mais tóxicos que os compostos originalmente presentes no efluente. Soma-se, ainda, que muitos compostos tóxicos são ao mesmo tempo não-biodegradáveis, o que inviabiliza este tipo de tratamento para diversos tipos de efluentes;

Os tratamentos físicos apresentam emprego em larga escala, estando ou não associados aos processos biológicos. Para estes tipos de processos, entretanto, os contaminantes não são degradados, e sim transferidos para outra fase. Em uma filtração, por exemplo, o contaminante é retido no sólido adsorvente, purificando assim a água; mas o adsorvente em si torna-se contaminado. O volume de material a ser tratado é reduzido, mas o problema, em si, persiste.

Há diversos tipos de tratamentos químicos. Um dos mais antigos e também um dos mais utilizados é a incineração. Apesar da simplicidade, a incineração apresenta limitações no tratamento de efluentes por requerer uma quantidade considerável de energia para aquecer e vaporizar a massa de água antes que os poluentes orgânicos

sejam destruídos à alta temperatura, usualmente superiores a 850 °C (Huang et al., 1993); a combustão incompleta também pode levar a produtos ainda mais tóxicos que o material original. Uma revisão abrangente sobre processos físico-químicos foi desenvolvida por Ahmad et al. (2005).

Parte do grupo de tratamentos químicos, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) surgem como alternativas atraentes aos tratamentos convencionais para efluentes industriais que contenham compostos não-biodegradáveis (Azbar et al., 2004). Os POAs são processos baseados na geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que, por sua vez, apresenta um alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos (Freire et al., 2000). Dos oxidantes mais comuns, o radical hidroxila apresenta o segundo o maior potencial de redução, sendo superado apenas por flúor conforme evidenciado pela Tabela 1.3.

Tabela 1.3 – Potenciais de óxido-redução de alguns agentes oxidantes

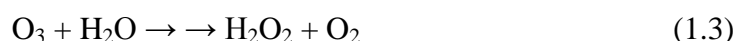
Reação Redox	E^0 (vs EPH, Volt, 25°C)
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2,87
$\text{OH}^\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	2,33
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,49
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1,07
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	0,87
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,54

Fonte: CRC, 1975.

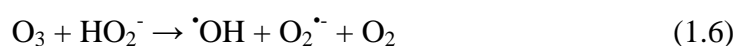
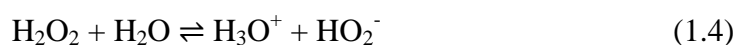
A terminologia POA foi empregada originalmente por Glaze em 1987 em um artigo no qual se discutia a necessidade de se conhecer melhor os subprodutos do tratamento de água potável com ozônio, tais como os trialometanos (Glaze, 1987; Huang et al., 1993).

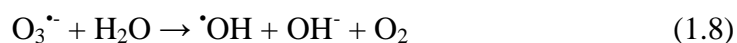
O ozônio tornou-se um desinfetante para a água potável por volta de 1906 na planta de Bon Voyage em Nice, França (Glaze, 1987). Algumas plantas o empregam como o único desinfetante, outras como um oxidante para o controle da flora, odor, cor e para a redução do teor de manganês e ferro na água. O sistema O_3 / UV aparenta ser o POA mais aplicado para uma vasta gama de compostos; isto é devido principalmente ao fato de que a ozonização é um processo bem conhecido e estabelecido na tecnologia de

tratamento de água e também pelo fato dos ozonizadores serem usualmente disponíveis em plantas de tratamento (Legrini et al., 1993). Glaze et al. (1987) propuseram um mecanismo de duas etapas para a formação do radical $\cdot\text{OH}$: homólise do O_3 induzida por luz (1.1), seguida da combinação do $\cdot\text{O}$ com H_2O . Os radicais hidroxilas, uma vez formados (1.2), terminam numa série de reações gerando o peróxido de hidrogênio (oxidante principal do processo). O ozônio também pode formar peróxido de hidrogênio após uma série de etapas (1.3):

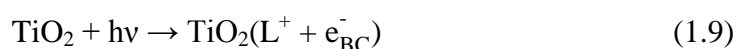


Para o processo $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ “térmico” (terminologia empregada para a reação não potencializada por UV), os radicais $\cdot\text{OH}$ são considerados os intermediários mais importantes, iniciando o processo oxidativo de degradação de compostos orgânicos. A adição de H_2O_2 resulta num aumento da eficiência da reação devido à produção de mais $\cdot\text{OH}$ (Legrini et al., 1993). Este processo é ainda mais efetivo quando se emprega radiação ultravioleta, através da geração fotoquímica dos radicais $\cdot\text{OH}$ como visto, por exemplo, nas reações do processo O_3 / UV :

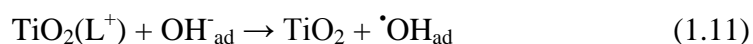
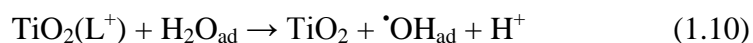




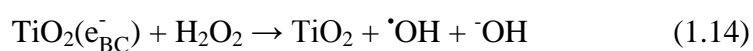
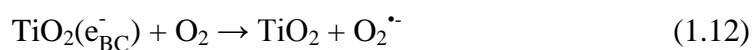
Outro POA que ocupa cada vez mais espaço e importância na degradação de poluentes é a fotocatalise heterogênea, cujo mecanismo a seguir foi baseado nas informações do artigo de Bauer et al. (1999). Neste processo o TiO₂, um semiconductor, é irradiado ($\lambda < 390$ nm), provocando assim a promoção de um elétron da banda de valência (e_{BV}^-) para a banda de condução (e_{BC}^-) e criando, conseqüentemente, uma lacuna na banda de valência (L⁺):



A oxidação da água adsorvida ou de íons OH⁻ pelas lacunas na banda de valência sobre a superfície excitada produz os radicais hidroxila:



Sobre a superfície do catalisador o oxigênio (1.12 – 1.13) ou outros aceptores de elétrons tais como H₂O₂ (1.14) ou Na₂S₂O₈ são reduzidos:



A degradação dos compostos adsorvidos pode ocorrer de duas formas: oxidação direta na superfície catalítica (1.15) ou pela ação dos radicais hidroxila (1.16):



A recombinação direta entre o par $\text{L}^+ / \text{e}_{\text{BC}}^-$ (1.17) e a redução de radicais hidroxila (adsorvidos) pelos elétrons da banda de condução (1.18) são os responsáveis pelo baixo rendimento quântico deste método:



Apesar da literatura tratar extensivamente da fotocatalise heterogênea empregando-se o dióxido de titânio, outros semicondutores podem ser empregados, tais como ZnO, WO₃, ZnS e Fe₂O₃.

Outros POA's também citados em literatura, mas com menor destaque, incluem o feixe de elétrons de alta energia, o ultrassom, a combinação ultrassom / ultravioleta e o eletro-Fenton. Detalhamento destes sistemas podem ser encontrados no trabalho de Huang et al. (1993).

Os POA's podem ser agrupados conforme a Figura 1.3, inicialmente através do meio em que a reação ocorre (sistemas homogêneo ou heterogêneo) e, a seguir, conforme a existência (ou não) de uma fonte de irradiação.

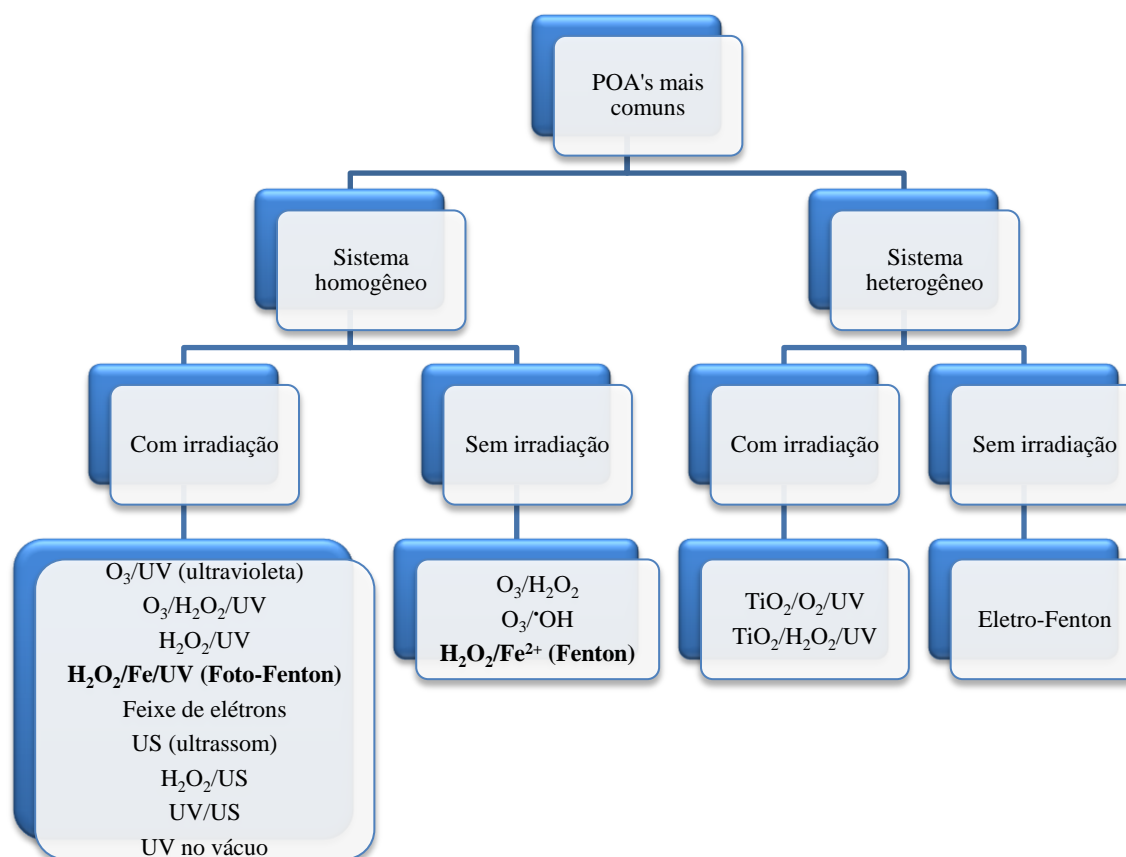


Figura 1.3 – Classificação básica de alguns POA's (Adaptado de Huang et al., 1993).

1.2.2 - As Reações de Fenton e Foto-Fenton

A reação de Fenton foi originalmente relatada pelo Químico britânico Henry John Horstman Fenton (18/02/1854 – 13/01/1929) em um estudo no qual se verificava que o peróxido de hidrogênio podia ser ativado por sais de Fe(II) para a oxidação de ácido tartárico (Fenton, 1894; Wikipedia, 2010). Somente quarenta anos depois, Haber e Weiss (1934) propuseram o mecanismo no qual o radical hidroxila era o agente oxidante do sistema reacional. No período 1949 – 1951, Barb et al. (1949; 1951A; 1951B) aprimoraram o mecanismo de Haber e Weiss e definiram o que hoje se conhece como reação “clássica”, “radicalar” ou “térmica” de Fenton em cadeia. Os mecanismos das reações de Fenton e foto-Fenton aqui apresentados são baseados nos trabalhos de

Barb et al. (1949; 1951A; 1951B), Walling (1975), Sun e Pignatello (1993), Neyens e Baeyens (2003), Pignatello et al. (2006), Nogueira et al. (2007) e Torrades et al. (2008).

As seguintes reações são esperadas para a decomposição do peróxido de hidrogênio em meio ácido (Fenton clássico) na ausência de compostos orgânicos (1.19 – 1.26), nos quais Fe^{2+} e Fe^{3+} representam todas as espécies (produtos de hidrólise) presentes na solução em seus respectivos estados de oxidação:

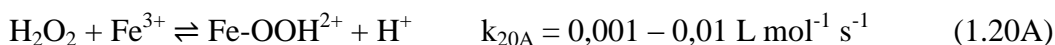
- a reação 1.19 representa o início da cadeia, com a formação do radical hidroxila:



- os íons Fe^{3+} recém-formados podem também catalisar a decomposição do peróxido conforme a reação 1.20, recuperando desta maneira o Fe^{2+} originalmente consumido:



esta reação pode ser melhor discriminada como a combinação de duas reações (1.20A e 1.20B). O valor de k_{20B} não é conhecido, mas estima-se que a soma das velocidades das reações de dissociação redutiva do Fe-OOH^{2+} (não hidrolisado) e do ferro parcialmente hidrolisado – $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH}^-)(\text{OOH}_2)]^+$ seja da ordem de $0,003 \text{ s}^{-1}$:



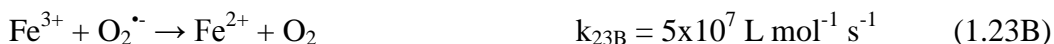
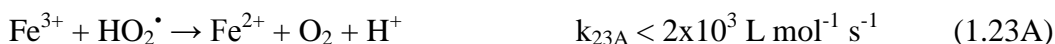
- o peróxido de hidrogênio também pode atuar como um sequestrador de radicais hidroxila (reação 1.21) ao formar o radical hidroperoxila (HO_2^\bullet), o qual apresenta um menor potencial de redução ($E^0 = 1,42 \text{ V}$) e que, conseqüentemente, prejudica o processo de degradação de compostos orgânicos.



- a quantidade de Fe^{2+} a ser empregada deve ser a menor possível a fim de minimizar o processo de terminação da cadeia conforme indicado na reação 1.22:



- o radical hidroperoxila (e sua base conjugada $\text{O}_2^{\bullet-}$) pode tanto reduzir como oxidar as espécies de ferro conforme as reações a seguir (1.23A, 1.23B, 1.24A e 1.24B). Estas reações fazem parte da propagação da cadeia, pois os radicais são decompostos nos reagentes da reação de Fenton originais:



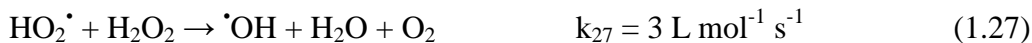
Conforme Pignatello et al. (2006), a razão das velocidades de redução para oxidação pelo HO₂[•] (O₂^{•-}) é dependente do pH e das concentrações instantâneas de Fe³⁺ e Fe²⁺ e pode ser expressa pela equação 1.24C (onde K_a é a constante de acidez do HO₂[•] = 1,58x10⁻⁵):

$$\frac{\text{velocidade}_{\text{redução}}(1.23A+1.23B)}{\text{velocidade}_{\text{oxidação}}(1.24A+1.24B)} = \frac{k_{23A} + \frac{k_{23A}K_a}{[H^+]} [Fe^{3+}]}{k_{24A} + \frac{k_{24A}K_a}{[H^+]} [Fe^{2+}]} \quad (1.24C)$$

- reações de recombinação (o que também implica em terminação da cadeia) também são esperadas conforme indicado em 1.25 e 1.26:



- uma nona reação (1.27) também tem sido incluída em alguns trabalhos, mas pode ser ignorada por ser consideravelmente lenta:



Neste sistema de reações, o ferro oscila entre os estados de oxidação +2 e +3 de tal forma que, ao final, a seguinte reação de decomposição catalisada do peróxido de hidrogênio por ferro pode ser escrita conforme indicado na reação 1.28:



A reação de foto-Fenton baseia-se na formação de radicais hidroxila quando se utiliza $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ para catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio sob irradiação. Quando complexos de Fe(III) são irradiados (incluindo-se também os aquo-complexos), ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal (“ligand to metal charge transfer”, LMCT), que implica na redução de Fe(III) a Fe(II) e oxidação do ligante (1.29, onde L é o ligante do ferro):



Esta reação (1.29) também equivale à reação 1.20B sob irradiação. Nestas condições, a reação torna-se uma fonte adicional de íons Fe^{2+} para a continuidade do processo, potencializando-a. As faixas de absorção dos complexos de ferro são usualmente largas, permitindo assim que esta reação se desenvolva com luz visível ($\lambda < 410 \text{ nm}$). A natureza do ligante e o pH (distribuição das espécies de ferro) são determinantes para o rendimento quântico da reação.

A cisão homolítica do peróxido de hidrogênio (1.30) também é observada na reação de foto-Fenton; no entanto, sua baixa absorvidade molar ($18,7 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 254 nm) faz com que tenha um papel pouco importante no processo foto-Fenton, principalmente considerando a absorção de luz pelo ferro e compostos orgânicos:

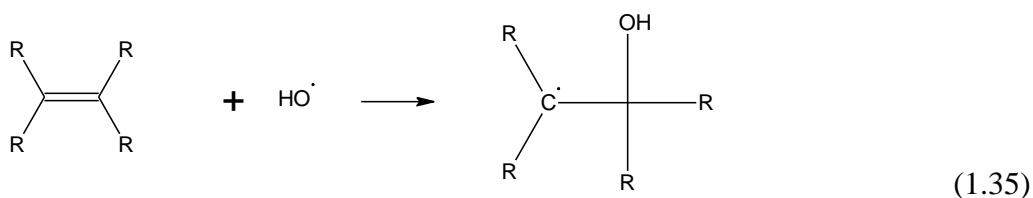


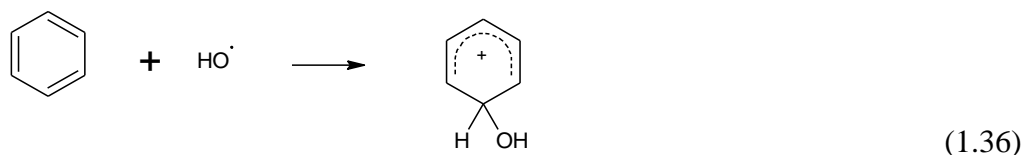
Os radicais hidroxila formados podem promover a degradação de compostos orgânicos por três rotas principais, a saber:

- Abstração de átomo de hidrogênio: geralmente ocorre com hidrocarbonetos alifáticos (1.31), com velocidades de reação da ordem de $10^7 - 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Havendo ar dissolvido no meio, logo após a abstração de um próton da molécula orgânica ocorre a adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido, intermediários que iniciam reações em cadeia levando à degradação até CO_2 , água e, se a molécula apresentar heteroátomos, os respectivos ácidos inorgânicos (1.32). A reação com H_2O_2 é possível (1.33). Produtos de recombinação (1.34) também podem ser formados:

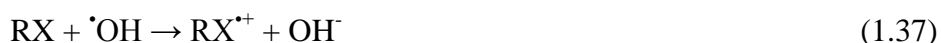


- Adição eletrofílica: ocorre com a adição do radical hidroxila a compostos orgânicos que contêm ligações π , formando radicais orgânicos em hidrocarbonetos insaturados (1.35) ou aromáticos (1.36):





- Reações de transferência eletrônica: ocorrem quando as duas vias anteriores (abstração de hidrogênio e adição eletrofílica) são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (1.37):



Os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} também podem reagir com as espécies orgânicas presentes durante o processo de mineralização. Apenas para exemplificação, os radicais centrados no carbono da estrutura orgânica podem reduzir o Fe^{3+} (1.38) ou oxidar o Fe^{2+} (1.39). O carbocátion produzido na reação 1.38 pode perder um próton na posição adjacente ao carbono positivo e formar uma dupla ligação ou reagir com água para formar um álcool. A reação 1.39 não é desejável, pois segue o caminho inverso ao da mineralização:



Apesar da complexidade envolvida no processo, as reações de Fenton e foto-Fenton têm apresentado resultados significativos para o tratamento de efluentes. Exemplos vão desde o emprego de tratamento de efluentes de laboratórios químicos (Benatti et al., 2006) até os da agroindústria vinícola (Ormad et al., 2006).

1.3 - Métodos estatísticos e Química

1.3.1 – Quimiometria

Métodos estatísticos são ferramentas que conferem objetividade e exatidão às observações (Kume, 1991); assim, a união da Química Analítica (notoriamente uma ciência quantitativa) com a Estatística para a validação da significância de resultados experimentais acabou tornando-se mandatória (Araujo e Brereton, 1996C). Dentre as diferentes utilizações da estatística, existe a Quimiometria, definida de forma abrangente por Vandeginste (1987) como sendo “uma disciplina química que emprega métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou selecionar experimentos de forma otimizada e para fornecer o máximo de informação química com a análise dos dados obtidos”. Supõe-se que este termo foi empregado pela primeira vez pelo Químico sueco S. Wold em 1972 ao submeter um projeto de pesquisa para um trabalho sobre a aplicação de métodos estatísticos a dados químicos (Brereton, 1987). A Quimiometria, apesar de seu começo formal na primeira metade da década de 70, só se firmou definitivamente quando o computador – por si só ou como componente de instrumentos de medição – invadiu o laboratório químico (Neto et al. 2006), facilitando assim o trabalho exaustivo envolvido na resolução dos cálculos quimiométricos. O mesmo computador, agora parte indispensável em instrumentação analítica, levou a uma enorme geração de informação, muitas vezes complexa e variada. Conforme apontado por Ferreira et al. (1999), a Quimiometria torna-se então uma ferramenta sofisticada para tratar estes dados e assim permitir a extração de informações relevantes ao sistema estudado.

1.3.2 - Metodologia de Superfície de Resposta

A Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) foi desenvolvida originalmente por Box e Wilson (Box e Wilson, 1951) e baseia-se na construção de modelos matemáticos empíricos que geralmente empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema estudado e, conseqüentemente, dão condições de explorar (modelar e deslocar) o sistema até sua otimização (Teófilo e Ferreira, 2006). O objetivo geral de qualquer otimização é determinar as condições de trabalho que produzam a melhor resposta do sistema estudado. Esta tarefa é usualmente realizada através do monitoramento da influência de um fator por vez em uma resposta experimental; as principais desvantagens relacionadas com este tipo de procedimento são o elevado tempo dispensado em análises (que não necessariamente proverão informações significativas) e o risco de interpretação errônea de resultados se existirem interações importantes entre os fatores estudados (Araújo e Brereton, 1996B). O trabalho de Box e Wilson é importante não apenas porque descreveu um novo campo de pesquisas pelas décadas seguintes, mas também porque mudou drasticamente a forma com a qual engenheiros, cientistas e estatísticos abordavam a experimentação industrial (Myers et al. 2004).

Algumas etapas empregadas na aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta como uma técnica de otimização foram descritas por Bezerra et al. (2008) e encontram-se aqui transcritas. As mesmas envolvem: 1) a seleção de variáveis independentes dos efeitos mais significativos em um sistema através de estudos de seleção (triagem) e da delimitação da região experimental, de acordo com o objetivo do estudo e da experiência do pesquisador. Para essa etapa normalmente empregam-se planejamentos fatoriais (completos ou fracionários) ou o planejamento de Plackett-Burman (1946) para reduzir o número de fatores, eliminando-se os não-significativos ao sistema e assim reduzindo a complexidade (e o número de ensaios) das etapas posteriores. Maiores informações sobre triagem de variáveis podem ser encontradas no trabalho de Araujo e Brereton (1996A); 2) a escolha do planejamento experimental e a execução dos experimentos de acordo com a matriz experimental selecionada. São

exemplos de planejamentos experimentais o Planejamento Composto Central, o Planejamento Box-Behnken (Box e Behnken, 1960; um artigo recente sobre o uso deste planejamento em métodos analíticos foi apresentado por Ferreira et al. em 2007) ou a Matriz de Doehlert (Doehlert, 1970; outro artigo de Ferreira et al. publicado em 2004 trata das aplicações desta matriz em métodos analíticos); 3) o tratamento matemático (estatístico) dos dados experimentais obtidos através do ajuste de uma função polinomial; 4) a avaliação do ajuste do modelo; 5) a verificação da necessidade e a possibilidade de se executar um deslocamento na direção da região ótima; 6) a obtenção dos valores ótimos para cada fator estudado.

1.3.3 - Planejamento Composto Central (PCC)

O Planejamento Composto Central (PCC) combina um planejamento fatorial completo ou fracionário de dois níveis com pontos adicionais, denominados pontos axiais ou estrelas, e ao menos um ponto no centro da região experimental (Tarley et al., 2009). A Figura 1.4 mostra um planejamento composto central para dois e três fatores.

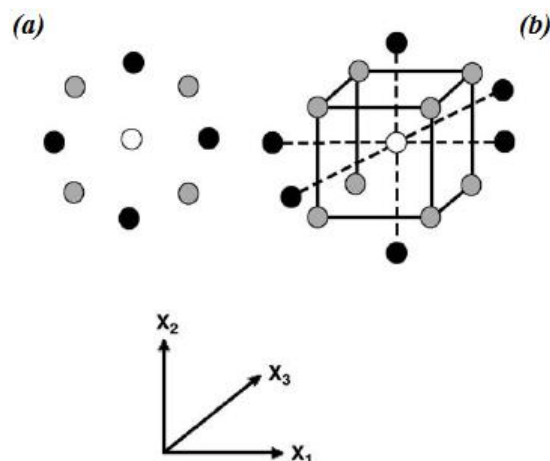


Figura 1.4 – Planejamento composto central para dois (a) e três (b) fatores. Os pontos em cinza representam o planejamento fatorial, os pretos, o axial, e o ponto branco, o ponto central. Extraído de Tarley et al. (2009).

Em um planejamento composto central contendo k fatores, pode-se afirmar que:

- A parte chamada de fatorial ou cúbica contém n_{fat} pontos de coordenadas $x_i = -1$ ou $x_i = +1$, para todos os $i = 1, \dots, k$. Os valores de $x_i = \pm 1$ representam a codificação do nível do fator, e é realizada através da equação:

$$x_i = \frac{z_i - \bar{z}}{\frac{\Delta z}{2}} \quad (1.40)$$

em que x_i é o valor codificado do fator, z_i é o valor experimental do nível, \bar{z} é o valor médio entre os níveis mais (+) e menos (-), que é exatamente o valor do nível zero (0) e Δz é a diferença entre os níveis mais (+) e menos (-);

- A parte axial é formada por $n_{ax} = 2k$ pontos com todas as coordenadas nulas exceto uma, que é igual a um certo valor α (ou $-\alpha$) que por sua vez é uma medida do distanciamento dos pontos em estrela do centro do planejamento. Os valores de α costumam situar-se ente 1 e \sqrt{k} . Quando $\alpha = \sqrt{k}$, os pontos cúbicos ficam sobre a superfície de uma (hiper)esfera, e o planejamento é chamado de *esférico*. No outro extremo, quando $\alpha = 1$, os pontos axiais se localizam nos centros das faces do (hiper)cubo definido pela parte fatorial do planejamento; Há também um total de n_{centr} ensaios realizados no ponto central, onde, é claro, $x_1 = \dots = x_k = 0$ (Neto et al., 2003).

Os planejamentos compostos centrais também podem apresentar duas características importantes: rotabilidade e ortogonalidade. O planejamento será *rodável* se a variância de suas estimativas só dependerem da distância em relação ao ponto central, isto é, se a precisão da resposta prevista for a mesma em todos os pontos situados em uma dada (hiper)esfera com centro no próprio centro do planejamento; a rotabilidade é obtida em um PCC cuja parte cúbica é dada por um fatorial completo se fizermos $\alpha = \sqrt[4]{n_{fat}}$ (Neto et al., 2003). Um planejamento é dito ortogonal se a

variação total na resposta puder ser decomposta em seus componentes em função de cada fator e suas interações.

Matematicamente, o modelo quadrático completo para k fatores é dado por:

$$y = \beta_0 + \sum_i \beta_i x_i + \sum_i \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \sum_j \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1.41)$$

Neste modelo matemático, β_0 representa o termo constante, β_i os coeficientes dos termos lineares, β_{ii} os coeficientes dos termos quadráticos e β_{ij} os coeficientes dos termos de interação; x_i (ou x_j) são as variáveis do modelo e ε é o resíduo associado aos experimentos (a diferença entre o valor observado e o valor previsto). O modelo procurado, descrito pela equação anterior pode ser representado matricialmente da seguinte forma:

$$\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{X}\mathbf{b} \quad (1.42)$$

em que $\hat{\mathbf{y}}$ é o vetor das respostas estimadas pelo modelo, “ \mathbf{b} ” é o vetor de regressão e \mathbf{X} é a matriz de coeficientes de contraste. Uma maneira de determinar o vetor de regressão \mathbf{b} é através do Método dos Mínimos Quadrados (também conhecida como Análise de Regressão), definido a seguir, em que \mathbf{X}^t indica a matriz transposta da matriz \mathbf{X} :

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^t\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}^t\mathbf{y} \quad (1.43)$$

Nesta equação, $(\mathbf{X}^t\mathbf{X})^{-1}$ é a matriz inversa do produto da transposta da matriz \mathbf{X} com ela mesma. O método dos mínimos quadrados é uma técnica de regressão empregada para ajustar um modelo matemático a um conjunto de dados experimentais de tal forma que o resíduo gerado pelo modelo seja o menor possível (Bezerra et al., 2008).

A matriz $(\mathbf{X}^t\mathbf{X})^{-1}$ apresenta grande influência na variância dos parâmetros de regressão. O produto desta matriz com o valor da variância obtida através das repetições no ponto central fornece a matriz $\mathbf{V}(b)$ conhecida como matriz de *variância-covariância* e é dada por:

$$\mathbf{V}(b) = (\mathbf{X}^t\mathbf{X})^{-1}s \quad (1.44)$$

Onde “s” é a variância obtida através das repetições do ponto central. A matriz $\mathbf{V}(b)$ é simétrica e os elementos de sua diagonal são as variâncias dos parâmetros de regressão, na mesma ordem em que elas aparecem na equação de regressão, e os elementos fora da diagonal são as covariâncias entre os parâmetros de regressão (Teófilo e Ferreira, 2006).

A resolução destas equações muitas vezes são complexas e laboriosas, principalmente na falta de programas específicos (e usualmente de custo considerável de aquisição), tais como Statistica, Unscrambler, Statgraphics, Design Expert, Modde e Minitab. Versões comerciais custam usualmente mais de 1000 dólares por licença. Teófilo e Ferreira (2006) apresentaram um trabalho no qual boa parte destes cálculos poderiam ser resolvidos apenas com a planilha eletrônica do Windows (Microsoft Excel, pacote Office 2003), além de descreverem, com maior detalhamento, as equações recém-apresentadas. Artigos de revisão, como o apresentado por Hanrahan e Lu (2006), permitem conhecer a extensão e os progressos que a Quimiometria tem proporcionado à Química Analítica.

1.4 - A indústria de tintas no Brasil

Uma tinta pode ser definida como uma preparação química de estado físico original líquido ou sólido cuja finalidade é a de formar um filme de revestimento, transparente ou não, em uma dada superfície (também conhecida como substrato), conferindo-lhe beleza ou proteção. Se incluirmos também nesta definição as tintas gráficas, teremos também a função de registro físico de informação. Dependendo da composição química da tinta (e conseqüentemente seu propósito de uso), teremos os diferentes tipos conhecidos, tais como as lacas, vernizes, esmaltes e fundos promotores.

O mercado de tintas brasileiro é um dos cinco maiores mercados mundiais. Há centenas de fabricantes, de grande, médio e pequeno porte, espalhados por todo o país sendo que os dez maiores fabricantes respondem por 75% do total das vendas (ABRAFATI, 2010). Dados da ABRAFATI também indicam que em 2009 o setor empregou diretamente em torno de 18 mil funcionários, produzindo um volume de aproximadamente 1,2 bilhão de litros (cerca de 85% da capacidade instalada no país) e gerando um faturamento da ordem de 3 bilhões de dólares. A Figura 1.5 indica a distribuição percentual dos volumes de tintas produzidos em função do setor ao qual se destina. Vê-se, a partir destes valores, não só importância econômica como também o impacto social e ambiental da atividade deste ramo da indústria química no Brasil.

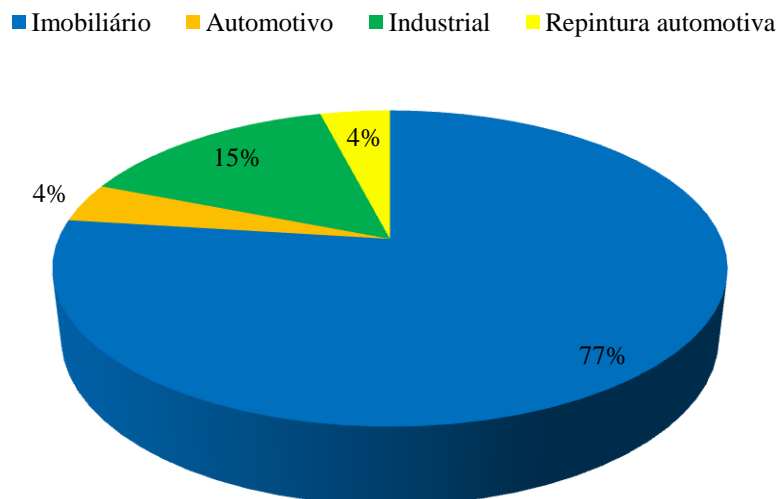


Figura 1.5 – Fragmentação do volume de tinta produzido no Brasil em função do setor (Fonte: ABRAFATI, 2010).

A necessidade de proteger o meio-ambiente tem sido um fator importante no desenvolvimento tecnológico das tintas. Nos últimos anos foram alcançados impressionantes progressos que têm permitido diminuir consideravelmente a emissão de solventes orgânicos, podendo ser citados o surgimento das tintas a base d'água, o desenvolvimento das tintas em pó, o surgimento dos sistemas conhecidos como “altos sólidos” (nos quais o percentual de solventes nas formulações de tintas é inferior aos dos sistemas “convencionais”), além da restrição ou eliminação de produtos considerados tóxicos na composição das tintas (Fazenda e Diniz, 1995).

Neste momento, é interessante ressaltar que os esforços são, em sua maior parte, dedicados ao desenvolvimento de produtos, mas que pouca atenção tem sido dedicada a estudos de impactos ambientais, incluindo-se o monitoramento de efluentes industriais. Estima-se que uma indústria de tintas de grande porte gere 320 m³ / mês de efluente. O presente trabalho atua justamente sobre esta área ainda pouco conhecida.

2. OBJETIVOS

As últimas décadas têm testemunhado uma preocupação social crescente com a delicada situação em que se encontram as fontes de águas potáveis no mundo (Legrini et al., 1993). Como consequência, políticas cada vez mais rigorosas associadas à opinião pública têm estimulado a busca de produtos e processos menos agressivos ao meio-ambiente. Atualmente uma indústria não pode ser apenas competitiva, resumindo-se a apresentar produtos com qualidade superior e custo mais baixo quando comparado aos oferecidos por seus concorrentes; deve também ser ambientalmente responsável, minimizando (ou eliminando, se possível) o impacto de suas atividades no já desbalanceado ecossistema mundial.

A indústria de tintas conseguiu avanços atribuídos à pesquisa científica e à aplicação da engenharia moderna apenas nas últimas décadas (Shreve e Brink Jr., 1977). Este grande crescimento industrial trouxe também aumento no volume de resíduos gerados, os quais quando não corretamente dispostos ou tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental (da Silva et al., 2004B). As tintas, dentre os produtos da indústria química, apresentam-se como um dos mais complexos. Conforme apontado por Fazenda e Diniz (1995), um produtor de tintas que atue na maioria dos mercados de revestimentos necessita de 750 a 1000 diferentes matérias-primas; estes materiais, além de se apresentarem em grande número, são também de características bastante distintas, podendo ser citados os polímeros de alto peso molecular (constituintes das resinas), pigmentos e corantes (orgânicos e inorgânicos), solventes de variadas funções orgânicas (de hidrocarbonetos a cetonas), além de cargas (sulfatos de bário e magnésio), ou até mesmo os chamados aditivos (anti-espumantes, dispersantes, etc.) cujas funções mereceriam um capítulo à parte. Esses materiais, devido à sua alta persistência e toxicidade, mostram-se difíceis de serem tratados de maneira efetiva (Kurt et al., 2006). Neste contexto, o uso de Processos Oxidativos Avançados (POA's) oferece uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes para a completa remoção de carga orgânica graças à sua eficiência em mineralização dos mesmos (Kavitha e

Palanivelu, 2004). Poucos foram os trabalhos já feitos em se aplicar POA's ao tratamento deste tipo de efluente, podendo ser citados os artigos de da Silva et al. (2004B), Kavitha e Palanivelu (2004), Kurt et al. (2006), e de Oliveira et al. (2007). Nenhum deles, entretanto, empregou métodos estatísticos visando a otimização da resposta (normalmente parâmetros tais como Demanda Química de Oxigênio – DQO – ou Carbono Orgânico Total – COT) ou ainda de métodos em fluxo para o monitoramento do trabalho ou para a redução dos esforços por parte do analista.

O presente trabalho propõe-se a aplicar o SIA, originalmente uma ferramenta para o controle de processos industriais, como um instrumento capaz de executar experimentos para prover informações e abastecer modelos estatísticos com dados, permitindo assim a otimização de processos. Para tal, três objetivos foram estabelecidos:

1) Definir através de um sistema SIA condições otimizadas de parâmetros da reação de Fenton para a degradação do corante vermelho de alizarina S (Figura 2.1). Este corante foi empregado como composto modelo da família das antraquinonas, cujos pigmentos apresentam grande utilização na indústria de tintas. Antes deste trabalho, apenas um artigo de Iqbal e Ashiq (2007) lidava com a remoção deste composto em soluções aquosas através da adsorção em carvão ativo, mas não tratava de sua degradação.

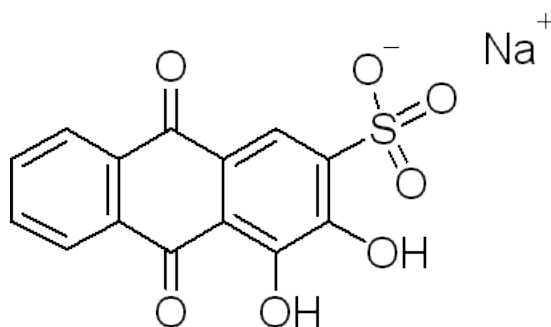


Figura 2.1 – Estrutura do vermelho de alizarina S

2) Desenvolver um foto-reator e empregar SIA no estudo da otimização de parâmetros de reação de foto-degradação do sal tetrassódico de ácido 3,4',4'',4'''-tetrassulfônico de ftalocianina de cobre (Figura 2.2). Este corante foi empregado como composto modelo da família das ftalocianinas, também de grande utilização na indústria de tintas. Somente o artigo de Baldrian et al. (2006) lidava com o uso de POA's (sem incluir foto-Fenton) para a degradação deste composto, mas não houve uma abordagem estatística ou o uso de métodos em fluxo para a realização do trabalho. Ainda com este mesmo reator, otimizar simultaneamente os parâmetros críticos das reações de Fenton e Foto-Fenton visando a mineralização de uma amostra de efluentes da indústria de tintas.

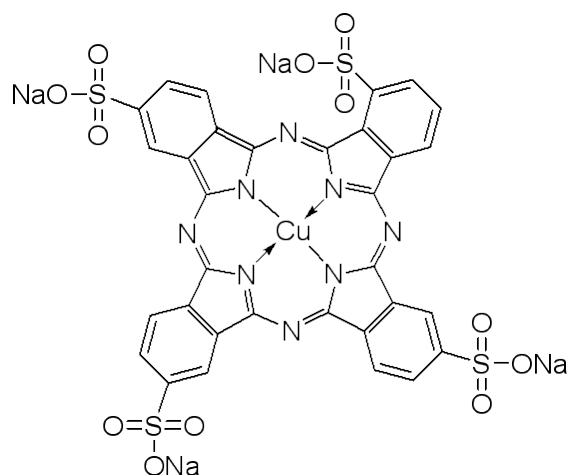


Figura 2.2 – Estrutura do sal tetrassódico de ácido 3,4',4'',4'''-tetrassulfônico de ftalocianina de cobre

3) Empregar a metodologia de superfície de respostas como ferramenta fundamental para se atingir as otimizações propostas nos objetivos anteriores.

3 – MATERIAIS

3.1 – Equipamentos

- Analisador de Carbono Orgânico Total (COT) da Shimadzu modelo 5000A (Shimadzu Corp., Kyoto, Japão), com sistema de amostragem automático. O mesmo opera conforme o “Standard Methods” norte-americano (Standard Methods, 2003) e foi gentilmente cedido para os ensaios pelo Prof. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira (equipamento adquirido através do projeto FAPESP 98/12888-4).
- Balança analítica Mettler-Toledo (Mettler-Toledo Int., Suíça) com resolução de $\pm 0,1$ mg.
- Conectores e tubos de politetrafluoretileno – PTFE (0,8 mm de diâmetro interno, comprimentos variáveis) produzidos pela Upchurch (Oak Harbor, WA, EUA). O PTFE é comumente referenciado pelo nome comercial Teflon (marca registrada da E.I. DuPont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE, EUA). Eventualmente empregaram-se também tubos de Tygon (marca registrada da Saint-Gobain Corp., Aurora, OH, EUA) e de polietileno.
- Espectrofotômetro Hitachi UV-visível modelo U-3000 (Hitachi High Technologies, EUA) para obtenção de curvas espectrais. O espectrofotômetro opera em modo estacionário com uma cela de quartzo com comprimento óptico de 10 mm e abertura de fenda de 2 nm.
- Espectrofotômetro Micronal modelo B382 (Micronal, São Paulo, SP, Brasil) para medidas de absorbância em fluxo. O espectrofotômetro opera com uma cela de fluxo de caminho óptico de 10 mm com 80 μ L de volume interno, produzida pela Hellma (Hellma GmbH & Co. Mülheimheim, Baden, Germany).

- Foto-reator e câmara de diluição desenvolvidos no laboratório (vide descritivos nos itens 3.3 e 3.4).
- Micropipetas automáticas Gilson (Middleton, Wisconsin, EUA) com volume variável, de diversas capacidades.
- Potenciômetro Metrohm-654 (Herisau, Suíça) com resolução de 10^{-3} unidades de pH; operando com eletrodo de vidro combinado Mettler Toledo HA405-60-88G-S7/120, Ag/AgCl (KCl saturado).
- Programas (softwares) específicos: Para cálculos estatísticos, empregou-se o software Minitab versão 14 (Minitab Inc, State College, Pennsylvania, EUA) e, para confecção de gráficos, OriginPro 8 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, EUA).
- Termômetro de infravermelho InfraPro 1 (Byk-Gardner Instruments, Geretsried, Alemanha) com resolução de 0,2 °C e emissividade fixa em 0,95.
- Sistema para análise por injeção sequencial FIALab 3500 (FIALab Instruments, Bellevue, WA, EUA), contendo válvula rotatória de 8 portas (Valco Instrument Co., Houston, EUA), bobina coletora de politetrafluoretileno (3 metros de comprimento e 0,8 mm de diâmetro interno), sistema de propulsão de seringa acoplada a bomba de pistão com capacidade de 5 mL, além de bomba peristáltica auxiliar. Para gerenciamento da rotina do SIA, empregou-se um computador doméstico com processador AMD Athlon XP 2600+ e memória RAM disponível de 1 GB, operando com sistema Microsoft Windows XP Professional 2000 (Pacote de serviço 2.0) e Software FIALab for Windows 5.0.
- Sistema Simplicity 185 da Millipore (Billerica, Massachusetts, EUA), acoplado a lâmpada de UV, para obtenção de água desionizada.
- Vidraria básica de laboratório, podendo-se citar: provetas, balões volumétricos, funis para filtração, frascos, béqueres, etc.

3.2 – Soluções, reagentes e amostra de efluente

Para os experimentos considerados neste trabalho, todos os reagentes empregados foram de grau analítico. As soluções de trabalho foram preparadas em água desionizada com condutividade menor que $0,05 \mu\text{S cm}^{-1}$. Os ajustes de pH para as soluções dos reagentes nos experimentos envolvendo alizarina e ftalocianina foram efetuadas com HNO_3 ; para o experimento envolvendo o efluente, o ajuste foi realizado com H_2SO_4 .

O corante vermelho de alizarina S, mais especificamente na forma de sal sódico do ácido alizarinossulfônico, foi adquirido da Merck (Merck Brasil, Rio de Janeiro, RJ).

O corante azul de ftalocianina, na forma de sal tetrassódico de ácido 3,4',4'',4'''-tetrassulfônico de ftalocianina de cobre, foi adquirido da Sigma (Sigma-Aldrich Brasil, São Paulo, SP).

Soluções de sulfato de ferroso foram preparadas pela dissolução do sal heptaidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) em água. Soluções-estoque foram desaeradas com N_2 , retardando dessa forma a oxidação de Fe(II).

Soluções de peróxido de hidrogênio foram obtidas através da diluição de soluções-estoque (aproximadamente $8,8 \text{ mol L}^{-1}$) comercialmente disponíveis.

Solução inibidora de reação (“quencher”) foi preparada pela dissolução de 0,10 mol de KI, Na_2SO_3 e NaOH em 1,0 litro de água desionizada, baseando-se no trabalho de Nogueira et al. (2008).

A amostra de efluentes foi coletada em um sistema de tratamento primário de efluentes de uma indústria de tintas situada em município próximo à cidade de São Paulo. A amostra apresentava um forte odor característico, poucas partículas em suspensão e aspecto transparente. Uma vez amostrado, o efluente foi filtrado em papel de filtro e armazenado a uma temperatura pouco inferior a $5 \text{ }^\circ\text{C}$. As características originais da amostra são: $\text{COT} = 1,00 \pm 0,02 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,9$.

3.3 – Construção do Foto-reator

O foto-reator empregado nos experimentos foi projetado no laboratório do autor deste trabalho e a estrutura de aço foi confeccionada sob encomenda pela SCA Serviços e Caldeiraria (Ribeirão Pires, SP, Brasil). A Figura 3.1A apresenta a tampa do foto-reator e a Figura 3.1B descreve o corpo do reator (sendo ambos produzidos em aço). Basicamente, uma lâmpada de mercúrio é introduzida no orifício central da tampa; mais precisamente, um bulbo de quartzo de 9 cm de comprimento de uma lâmpada de vapor de alta pressão obtida de uma lâmpada comum para iluminação de vias públicas (Osram HQL E40, 400 W) cujo bulbo externo e fluorescente foi cortado e removido. O uso similar de lâmpadas de iluminação pública para confecção de foto-reator para sistemas FIA foi reportado previamente por Cavicchioli e Gutz (2001) e serviu de referencial para este projeto. Um tubo de quartzo (QT) em formato de “U” (0,4 cm de diâmetro externo, 0,3 cm de diâmetro interno e 35 cm de comprimento) foi posicionado dentro dos canais cilíndricos da tampa. O posicionamento do tubo cerca de 5 cm acima da base da tampa permite a conexão deste com os canais do SIA e do detector; a porção restante do tubo (30 cm) é situada dentro da região iluminada do reator.

Dois tubos de Tygon (polímero produzido pela Saint-Gobain) de diâmetros internos diferenciados permitiram a conexão aos tubos de Teflon (0,8 mm de diâmetro interno) pertencentes às portas do SIA e da célula em fluxo do espectrofotômetro (quando aplicável). O primeiro tubo de Tygon (0,3 cm de diâmetro externo, 0,1 cm de diâmetro interno e 1,3 cm de comprimento) foi parcialmente inserido (0,3 cm) no segundo tubo de Tygon (0,4 cm de diâmetro externo, 0,3 cm de diâmetro interno e 2,3 cm de comprimento) e serve como junção entre o reator e os demais equipamentos. Isto se faz necessário porque foi observado empiricamente que a conexão de um tubo de PTFE de pequeno diâmetro interno a um tubo de quartzo de grande diâmetro interno leva à ruptura de bolhas de ar empregadas nos experimentos envolvendo monossegmentos. A troca do diâmetro interno da tubulação (com as conexões de Tygon) seguida da mudança das características superficiais dos tubos (hidrofóbico / hidrofílico) evita a ruptura de bolhas para uma faixa de vazões e de tamanhos de

plugues de ar nas quais se enquadravam as condições de operação empregadas nos experimentos.

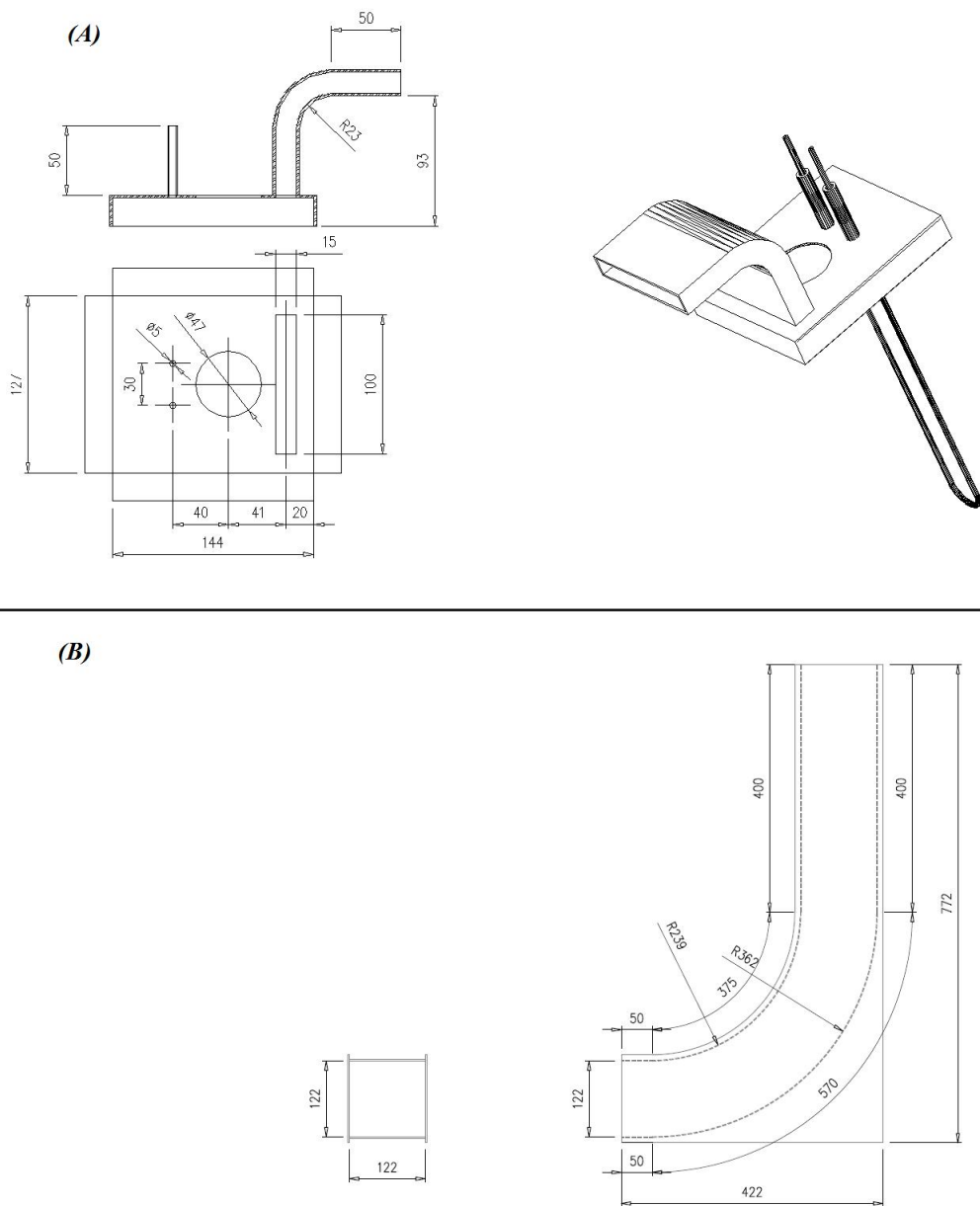


Figura 3.1 – Descrição do projeto do foto-reator. Os valores foram expressos em milímetros. A – Tapa do reator. B – Corpo do reator.

Externamente, o reator foi pintado com um “primer” (tinta a base de poliésteres / melamina) comercial de baixo brilho. Uma vez que as paredes internas do reator também eram muito reflexivas, a porção final do corpo do reator (da área da ventoinha

até o final da curvatura da base) também foi pintada com o mesmo primer para reduzir o espalhamento de radiação UV para o ambiente externo. A Figura 3.2 mostra imagens do aparato da tampa (Figura 3.2A) e do da montagem final do reator (Figura 3.2B).

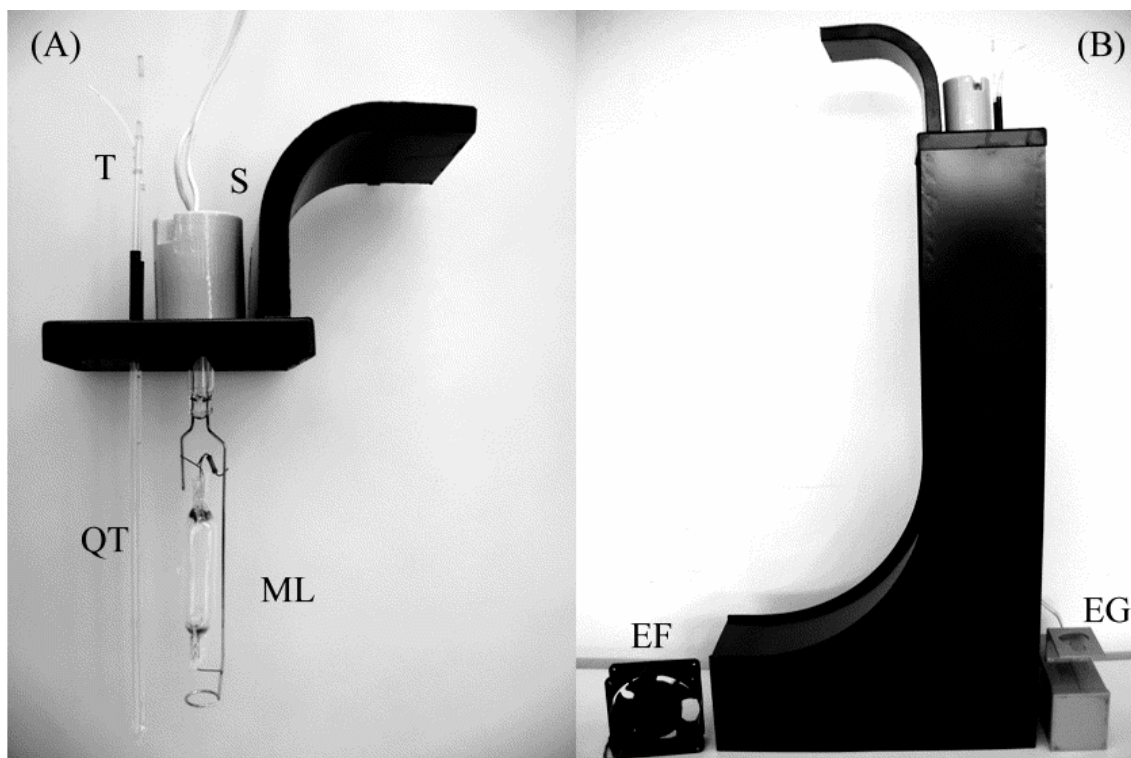


Figura 3.2 – Imagens do foto-reator. A – Tampa contendo o tubo de quartzo (QT), lâmpada de mercúrio sem o bulbo (ML), conexões de Tygon (T) e soquete da lâmpada (S). B – Montagem final do foto-reator onde se observa o transformador (EG) e a ventoinha (EF, fora do reator por questões de clareza).

Uma ventoinha elétrica produzida pela Roxline (cooler 065.0004.90006, potência de aproximadamente 24 W), normalmente empregada para o controle de temperatura de sistemas de informática, foi instalada na base do reator para forçar a saída de ar pelo topo do sistema (região curva da tampa), mantendo assim uma temperatura estável próxima à região do tubo de quartzo.

3.4 – Câmara de diluição

A câmara de diluição (Figura 3.3) consiste de uma tampa móvel contendo dois sulcos nos quais foram adaptadas duas anilhas de borracha (“*o-rings*”) para fixação e vedação; ajustando-se a altura da tampa, adequa-se o volume interno da câmara. A tampa possui um canal central que serve tanto como “respiro” quanto como saída alternativa para um frasco de descarte. Sob a base acrílica da câmara foi realizado um furo, permitindo assim a junção sem folga entre um tubo de PTFE (0,8 mm de diâmetro interno – conexão para o SIA) através de um pequeno segmento de tubo de Tygon.



Figura 3.3 – Câmara de diluição para o experimento de degradação da ftalocianina. Nota: por simplicidade, o agitador e a barra magnética não aparecem na figura. Diâmetro do compartimento interno = 1,3 cm; altura = 3,0 cm.

4 – MÉTODOS

4.1 – Otimização da reação de Fenton – degradação de alizarina

Para os experimentos envolvendo alizarina, o sistema FIALab 3500 foi configurado conforme a Figura 4.1. A Figura 4.2 contempla a montagem completa do sistema SIA empregado.

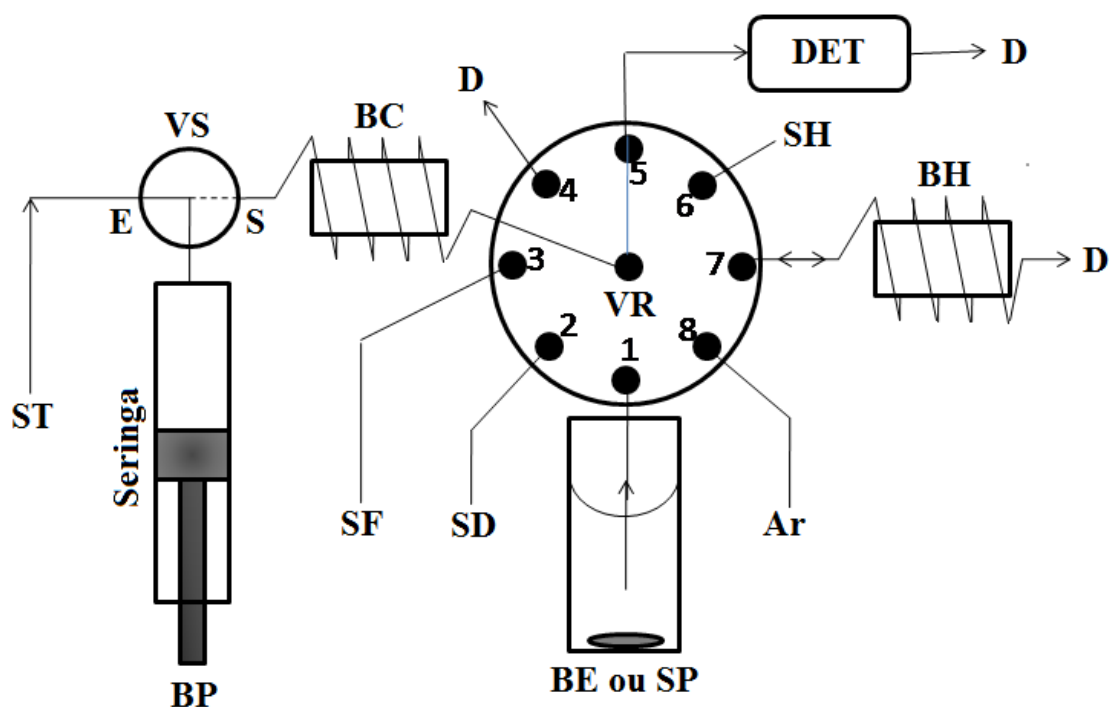


Figura 4.1 – Configuração do sistema SIA para a otimização da reação de Fenton. ST = solução transportadora (água desionizada); BP = bomba de pistão acoplada a seringa; VS = válvula seletora para as posições de entrada (E) e saída (S) do sistema; BC = bobina coletora; BE = béquer contendo 50 mL da solução estoque $100,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de alizarina mantida sob agitação constante; SP = solução padrão $100,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de alizarina (modo de calibração); SD = solução para diluição (água desionizada contendo HNO_3 para acerto do pH de trabalho); SF = solução $50,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de FeSO_4 ; D = descarte; DET = detector; SH = solução $200,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 ; BH = bobina de homogeneização; VR = válvula rotatória. Nota: soluções contendo alizarina foram ajustadas com HNO_3 para obtenção do pH de trabalho.

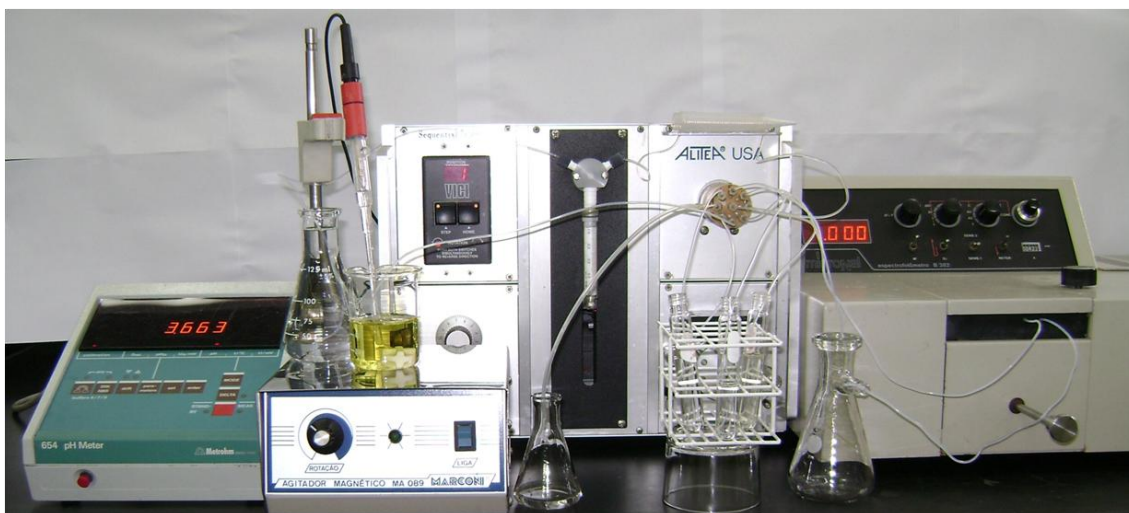


Figura 4.2 - Imagem do sistema SIA empregado para a degradação de alizarina.

As soluções são direcionadas (aspiradas / dispensadas) por uma seringa acoplada a uma bomba de pistão (BP) e uma válvula rotatória (VR) de oito portas. As conexões da porta 5 até a cela de detecção (DET) e da porta 1 até o reservatório de amostra (BE) foram realizadas com tubos de PTFE medindo, respectivamente, 53,5 e 42 cm. A bobina de homogeneização (BH) consiste de um tubo de polietileno – PE com 25 cm de comprimento e 2 mm de diâmetro interno. O espectrofotômetro Micronal B382 foi utilizado como detector, operando a 422 nm para medidas de absorvância e com cela de detecção para sistemas em fluxo. A curva espectral da alizarina foi previamente obtida no espectrofotômetro Hitachi.

Partindo-se de uma solução padrão de $100,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, o sistema SIA é capaz de gerar uma curva analítica de cinco pontos pela diluição deste padrão entre a bobina coletora (BC) e a bobina de homogeneização (BH), utilizando-se o conceito de fluxo monossegmentado. Para isto, volumes predeterminados de padrão e de solução de diluição (SP e SD, respectivamente) são aspirados para a bobina coletora conforme descrito na Tabela 4.1, formando-se então monossegmentos de 800 ou 1000 μL (Tabela 4.2). Para facilitar a homogeneização do monossegmento, os volumes totais de SP e SD foram fragmentados em duas partes (etapas 3 e 4 da Tabela 4.1) utilizando-se dos volumes descritos na Tabela 4.2, gerando assim monossegmentos contendo alizarina em concentrações de 10,0 a $100,0 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Tabela 4.1 – Sequência de etapas para a construção “in-line” da curva analítica (alizarina)

Etapa	VS	Porta da VR	Bomba de Pistão	Volume (μL)	Vazão ($\mu\text{L s}^{-1}$)	Comentários
1	E	-	Aspirar para a seringa	3000	200	Aspira ST para dentro da seringa
2	S	8	Aspirar ar para a BC	50	75	Inicia formação do MS ^b
3	S	1	Aspirar SP para a BC		75	Vide Tabela 4.2 para o volume de SP
4	S	2	Aspirar SD para a BC		75	Vide Tabela 4.2 para o volume de SD
5	-	-	Repetir etapas 3 e 4	-	-	Completa a sequência de zonas de SP e SD ^a
6	S	8	Aspirar ar para a BC	200	75	Forma o MS ^b dentro da BC
7	S	7	Dispensar para BH	1000	100	Homogeneização do MS ^b
8	S	7	Aspirar para BC	900	100	Completa a homogeneização, deixando parte do ar na BH
9	-	-	-	-	-	Início da aquisição de dados
10	S	5	Dispensar para DET		75	Vide Tabela 4.2 para o volume dispensado. MS ^b direcionado para DET
11	-	-	Aguardar 10 segundos	-	-	Período de aquisição de dados
12	S	5	Esvaziar a seringa	-	200	Limpeza do detector
13	-	-	-	-	-	Finaliza aquisição de dados

^a Para a preparação “in line” do padrão $100,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, a etapa 5 não é executada. Os volumes de SP e SD foram fracionados em duas partes para melhorar a homogeneização. ^b MS = monossegmento.

Tabela 4.2 – Dados complementares para a construção da curva analítica (alizarina)

Concentração do padrão “in line” ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Volume (μL) para a etapa 3	Volume (μL) para a etapa 4	Volume (μL) para a etapa 10
10,0	65	435	775
25,0	120	280	750
50,0	270	230	870
75,0	390	110	880
100,0	800	0	800

Tabela 4.3 – Sequência de etapas para a execução do estudo de degradação da alizarina pelo SIA

Etapa	VS	Porta da VR	Bomba de Pistão	Volume (μL)	Vazão (μL s ⁻¹)	Comentários
1	E	-	Aspirar para a seringa	500	200	Aspira ST para dentro da seringa
2	S	8	Aspirar ar para a BC	350	50	Separação entre ST e SF
3	S	3	Aspirar SF para a BC		50	Vide Tabelas 5.1 ou 5.5 para os volumes de SF
4	S	1 ^a	Dispensar SF para o BE		50	Considere 300 μL + volume da etapa 3 para que o ar ocupe o tubo da porta 1 por completo
5	S	1 ^a	Aspirar ar para a BC	280	50	Aspira parte do ar para BC, iniciando a segmentação para o passo seguinte
6	S	6	Aspirar SH para a BC		50	Vide Tabelas 5.1 ou 5.5 para os volumes de SH
7	S	1 ^a	Dispensar SH para o BE		50	Considere 300 μL + volume da etapa 6, deixando assim ar no tubo da porta 1
8	S	4	Esvaziar seringa	-	200	Fim da preparação da mistura reacional
9	E	-	Aspirar para a seringa	3000	200	Aspira ST para dentro da seringa
10	S	1 ^a	Aspirar do BE para BC	250	50	Aspira o ar contido na porta 1 para a BC
11	S	4	Dispensar do BC p/ o D	500	50	Limpa a BC (eliminação de ar)
12	S	8	Aspirar ar para a BC	50	50	Inicia a segmentação
13	S	1 ^a	Aspirar do BE para BC	750	50	Aspira a amostra de mistura para o monitoramento
14	S	8	Aspirar ar para a BC	50	50	Completa a segmentação
15	-	-	-	-	-	Início da aquisição de dados
16	S	5	Dispensar para o DET	800	50	O monossegmento é direcionado ao detector
17	-	-	Aguardar 3 segundos	-	-	Período de aquisição de dados
18	S	5	Esvaziar seringa	-	200	Limpeza do detector
19	-	-	-	-	-	Final da aquisição de dados
20	S	8	Aspirar ar para a BC	300	200	Prepara purga da porta 1
21	S	1 ^a	Esvaziar seringa	(300)	200	Purga do tubo da porta 1
22	-	-	Repetir etapas 9 – 21	-	-	Monitoramento da reação por nove vezes consecutivas

^a Esta porta está conectada a um tubo com capacidade de 280 μL.

A homogeneização é melhorada pelo bombeamento do monossegmento através da BH (Figura 4.1), seguido de aspiração da mesma para retorno à BC (etapas 7 e 8, Tabela 4.1). Mesmo com estas etapas a homogeneização não é completa ao longo de toda a extensão do monossegmento; assim sendo, as leituras de absorvância foram realizadas em porções previamente selecionadas do monossegmento cujos valores de absorvância eram idênticos aos observados em leitura de padrões realizados em modo estático. A porção é selecionada pelos volumes injetados no passo 10 (Tabela 4.1) e descrito na Tabela 4.2.

O experimento de degradação é realizado com 50 mL de solução 100,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de alizarina previamente ajustada ao pH desejado utilizando-se apenas de HNO_3 . O sistema SIA adiciona volumes pré-definidos de soluções de FeSO_4 (50,0 mmol L^{-1}) e H_2O_2 (200,0 mmol L^{-1}), nesta ordem, ao béquer contendo a solução de alizarina que é mantida sob agitação constante. Empregando-se uma bolha de ar, as soluções de reagentes são separadas da solução carregadora (água) durante o processo de adição ao béquer. Por diluição, são obtidas as concentrações finais empregadas no planejamento de confecção da superfície de resposta. Para efeito de cálculos, considera-se que o volume final de mistura reacional não é variada significativamente pela adição de reagentes. Finalmente, o sistema SIA inicia o processo de amostragem “on-line” e análise do meio reacional empregando-se novamente de monossegmentos em 10 ciclos de monitoramento. Detalhes do procedimento são encontrados na Tabela 4.3. Para cada experimento com alizarina, um experimento idêntico foi realizado com um branco de amostra. Em ambos os casos, o pH foi monitorado após o início da reação (por questão de clareza, o equipamento foi omitido na Figura 4.1).

O resultado de absorvância final baseia-se na diferença de absorvância entre a amostra e o branco. A partir destas diferenças de absorvância, procedeu-se à análise estatística dos resultados. Para confecção da superfície de resposta, considerou-se um planejamento composto central, com faces centradas, contendo seis repetições no ponto central. Para inferências, adotou-se um nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$). A análise de Carbono Orgânico Total (COT) foi realizada pelo equipamento Shimadzu 5000A.

4.2 – Avaliação de características de operação do foto-reator

Duas características de operação do foto-reator foram consideradas:

- Perfil de temperatura em função da distância da tampa do foto-reator (tomada como referência), determinado após 20 minutos de operação do reator através de medidas de temperatura das paredes do equipamento utilizando-se do termômetro de infravermelho;

- Tempo de estabilização de temperatura na região mais quente do foto-reator, também determinado diretamente pela medida de temperatura da parede do reator através do termômetro de infravermelho;

Após estas análises preliminares, o equipamento foi empregado para o estudo de foto-degradação da ftalocianina de cobre (vide 4.3) e no estudo envolvendo o efluente da indústria de tintas. Estes experimentos, portanto, não só estabeleceram os melhores parâmetros para a reação de foto-Fenton como também permitiram avaliar, diretamente, o desempenho do foto-reator.

4.3 – Otimização da reação de foto-Fenton – degradação da ftalocianina de cobre

Para este experimento, o sistema FIALab 3500 foi configurado conforme a Figura 4.3 e emprega o foto-reator proposto neste trabalho. Acoplado à válvula rotatória do SIA encontra-se também uma câmara de diluição (CD) contendo um agitador magnético; o objetivo da câmara é permitir a perfeita homogeneização da mistura reacional. A Figura 4.4 contempla a montagem completa do sistema SIA empregado. O espectrofotômetro Micronal (contendo a cela de fluxo Hellma) foi empregado como detector (DET), realizando medidas de absorvância a 632 nm. Vale citar que a curva espectral da solução de ftalocianina em diferentes pH's foi obtida previamente através do espectrofotômetro Hitachi.

Partindo-se de soluções-padrão de ftalocianina, o sistema SIA é capaz de gerar a curva analítica através da geração de um monossegmento contendo o padrão desejado e

direcionando-o ao espectrofotômetro para as leituras em fluxo estacionário. Antes da limpeza do sistema, o padrão pode ser substituído por outro, permitindo assim a construção sequencial da curva. Cada ciclo é finalizado pela lavagem da cela de detecção pela solução transportadora. A rotina para calibração do SIA encontra-se detalhada na Tabela 4.4.

A degradação da ftalocianina é completamente automatizada pelo sistema SIA. Inicialmente, uma bolha de ar de 25 μL é aspirada para a bobina coletora (BC), seguida de 500 μL da solução do corante e por um volume complementar de solução de diluição (SD) que, somado aos volumes de reagentes, sempre totalizará um volume final de reação de 1 mL. As soluções de corante e de diluição são dispensadas para a câmara de diluição (CD) de tal forma que a bolha de ar pare logo após a saída da porta. Outra etapa é então iniciada pela aspiração de uma nova bolha de 35 μL para a BC, seguida da aspiração sequencial da solução de FeSO_4 (volume variável), uma terceira bolha de ar (25 μL) para evitar a mistura dos reagentes antes que os mesmos atinjam a CD e da solução de H_2O_2 (volume variável). Estes plugues são direcionados para a câmara de diluição até que a segunda bolha aspirada entre parcialmente no aparato (10 μL). A mistura ocorre durante dois segundos a fim de se obter uma completa homogeneização. O restante da segunda bolha de ar (25 μL) e 500 μL da solução final são aspirados novamente para a BC. Outra bolha de 25 μL é aspirada para a BC para completar o monossegmento. A válvula rotatória gira então para a porta conectada ao foto-reator e a bomba de pistão dispensa a mistura para a região curva (região em forma de “U”) do tubo de quartzo, parando o monossegmento pelo tempo programado. O ciclo é encerrado pelo bombeamento da mistura degradada para o espectrofotômetro, onde se realiza a leitura de absorvância em fluxo estacionário ao mesmo tempo em que a seringa é preenchida com solução transportadora para a limpeza completa do sistema, preparando-o, portanto, para uma nova corrida.

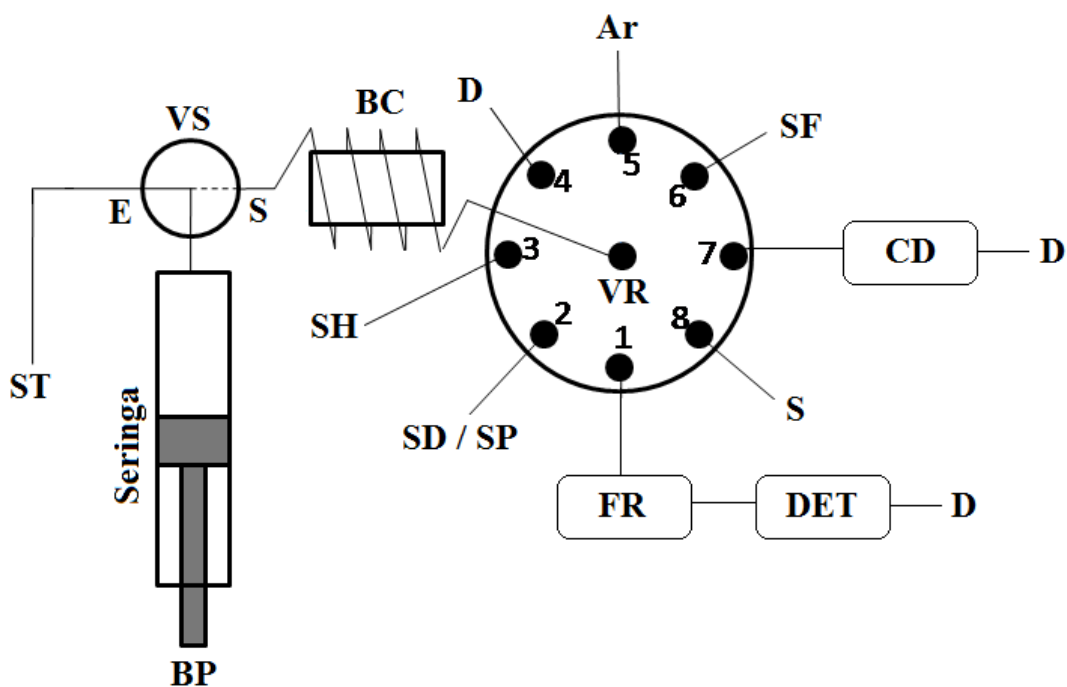


Figura 4.3 – Configuração do sistema SIA para a otimização da reação de foto-Fenton. ST = solução transportadora (água desionizada); BP = bomba de pistão acoplada a seringa; VS = válvula seletora para as posições de entrada (E) e saída (S) do sistema; VR = válvula rotatória; BC = bobina coletora (3 m de comprimento e 0,8 mm de diâmetro interno); FR = foto-reator; DET = detector espectrofotométrico; CD = câmara de diluição ajustada para volume interno de 1,1 mL; SF = solução de FeSO₄ 80,0 μmol L⁻¹; SH = solução de H₂O₂ 500,0 μmol L⁻¹; D = descarte; S = solução de ftalocianina 40,0 μmol L⁻¹; SP = solução padrão de ftalocianina (modo de calibração); SD = solução de diluição (água desionizada ajustada no pH de trabalho com HNO₃). Nota: todas as soluções foram ajustadas com HNO₃ para obtenção do pH de trabalho.

A rotina para o SIA está detalhada na Tabela 4.5. Os volumes de reagentes e de solução de diluição estão apresentados junto ao planejamento da superfície de resposta (Tabela 5.9).

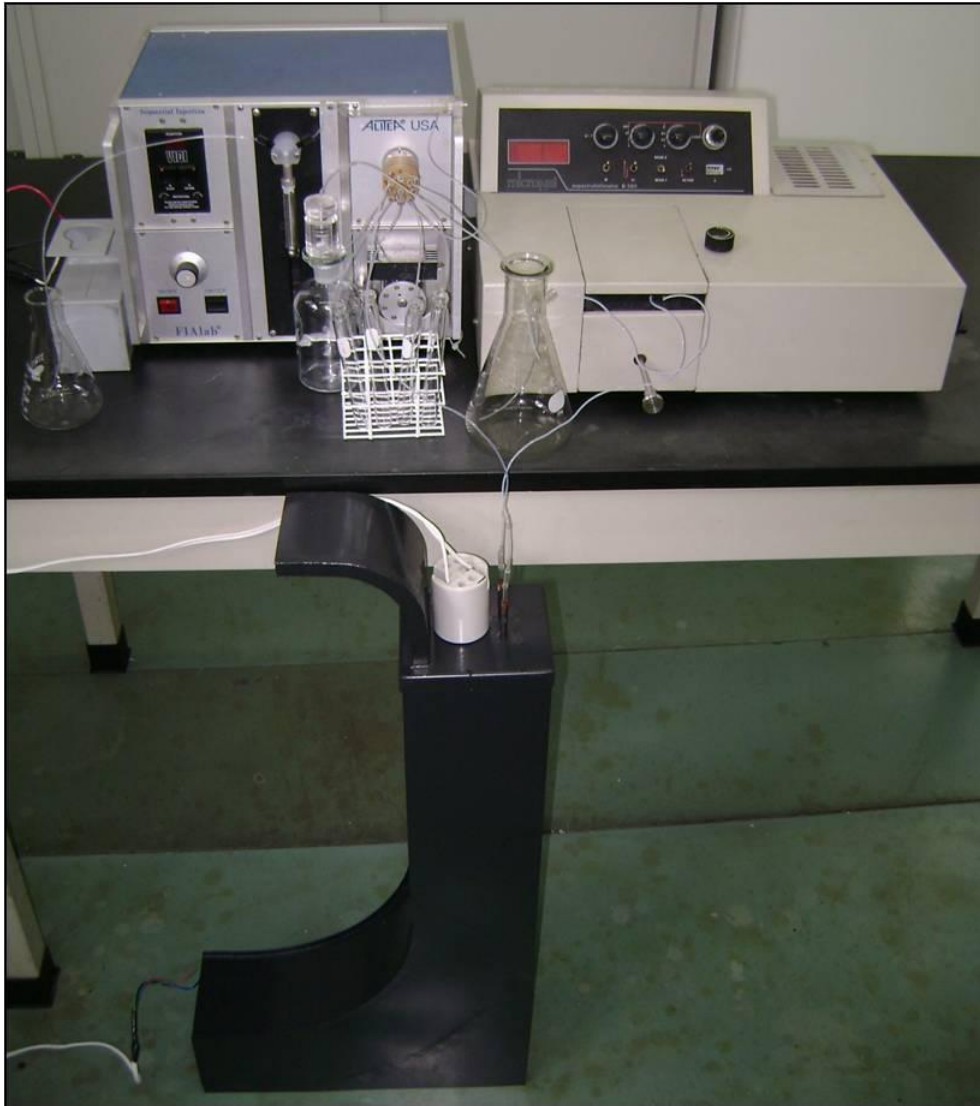


Figura 4.4 - Imagem do sistema SIA empregado para a foto-degradação de ftalocianina. Por simplicidade, o agitador magnético foi substituído na figura por um frasco.

Uma superfície de resposta foi obtida através de um planejamento composto de faces centradas contendo 5 repetições no ponto central. Todas as considerações estatísticas foram baseadas em um nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$).

Tabela 4.4 – Sequência de etapas para efetuar um ponto da curva analítica através do sistema SIA (ftalocianina)

Etapa	VS	Porta da VR	Bomba de Pistão	Volume (μL)	Vazão ($\mu\text{L s}^{-1}$)	Comentários
1	E	-	Aspirar para a seringa	4500	150	Aspirar ST para a seringa
2	S	5	Aspirar ar para a BC	75	150	Separação entre ST e SP
3	S	2	Aspirar SP para BC	150	150	Purga a linha da Porta 2 com nova SP
4	S	4	Dispensar para o D	400	150	Elimina ar e SP da BC
5	S	5	Aspirar ar para a BC	75	75	Inicia o monossegmento
6	S	2	Aspirar SP para a BC	500	75	Preparação do monossegmento
7	S	5	Aspirar ar para a BC	75	75	Completa o monossegmento
8	-	-	-	-	-	Início da aquisição de dados ^a
9	S	1	Dispensar para o DET	3500	100	Monossegmento é direcionado para o detector
10	E	-	Aspirar para a seringa	1000	100	Aspira ST para a seringa
11	S	1	Esvaziar seringa	-	100	Limpa o sistema de detecção
12	-	-	-	-	-	Finaliza a aquisição de dados ^b

^a Nesta etapa, o frasco de SP pode ser manualmente substituído por outro para dar continuidade à construção da curva analítica sem qualquer interrupção.

^b As etapas 1 – 12 podem ser repetidas tantas vezes quanto desejado para a construção da curva analítica.

Tabela 4.5 – Sequência de etapas para a execução do estudo de foto-degradação da ftalocianina pelo SIA

Etapa	VS	Porta da VR	Bomba de Pistão	Volume (µL)	Vazão (µL s ⁻¹)	Comentários
1	E	-	Aspirar para a seringa	4000	150	Aspira ST para a seringa
2	S	5	Aspirar ar para a BC	25	50	Separação entre ST e S
3	S	8	Aspirar S para a BC	500	50	Inicia a transferência de reagentes para a CD
4	S	2	Aspirar SD para a BC		50	Vide Tabela 5.9 para os volumes de SD
5	S	7	Dispensar para a CD	Vide nota ^a	50	Transfere S e SD da BC para a CD, deixando a bolha de ar no acesso da porta 7
6	S	5	Aspirar ar para a BC	35	50	Separação entre ST e reagentes
7	S	6	Aspirar SF para a BC		50	Vide Tabela 5.9 para os volumes de SF
8	S	5	Aspirar ar para a BC	25	50	Separação entre SF e SH
9	S	3	Aspirar SH para a BC		50	Vide Tabela 5.9 para os volumes de HS
10	S	7	Dispensar para a CD	Vide nota ^b	50	Transfere a 2 ^a bolha de ar, SF e SH para a CD, deixando parte da 3 ^a bolha no acesso da CD
11	-	-	Aguardar 2 segundos	-	-	Homogeneização dentro da CD
12	S	7	Aspirar para a BC	535	50	Início da preparação do monossegmento
13	S	5	Aspirar ar para a BC	25	50	Completa a preparação do monossegmento
14	S	1	Dispensar para o FR	1810	100	Transfere o monossegmento para o FR
15	-	-	Aguardar	-	-	Vide Tabela 5.9 para o tempo de parada no FR
16	-	-	-	-	-	Início da aquisição de dados
17	S	1	Dispensar para o DET	1570	100	Monossegmento é direcionado para o DET
18	E	-	Encher a seringa	-	150	Aspira mais ST para a seringa
19	S	1	Dispensar para o DET	3000	100	Limpeza do DET
20	-	-	-	-	-	Encerra a aquisição de dados
21	S	7	Aspirar para a BC	600	150	Remove a mistura remanescente na CD
22	S	4	Dispensar para o D	800	150	Descarta a mistura da BC para o D
23	S	7	Dispensar para a CD	1500	150	Lava completamente a CD com ST
24	S	7	Aspirar para a BC	1100	150	Aspira parte da ST para a BC
25	S	4	Dispensar para o D	1100	150	Dispensa a ST usada na limpeza para o D
26	-	-	Repetir etapas 24 - 25	-	-	Esvazia a CD limpa
27	S	4	Esvaziar a seringa	-	150	Encerra o processo

^a Considere 520 µL + o volume da SD da etapa 4

^b Considere 110 µL + volumes da SF e SH (etapas 7 e 9, respectivamente).

4.4 – Comparação entre as reações de Fenton e foto-Fenton – mineralização do efluente da indústria de tintas

Para este experimento, o sistema FIALab 3500 foi configurado conforme a Figura 4.5 e emprega o mesmo foto-reator empregado nos estudos envolvendo a ftalocianina. A Figura 4.6 contempla a montagem completa do sistema SIA empregado.

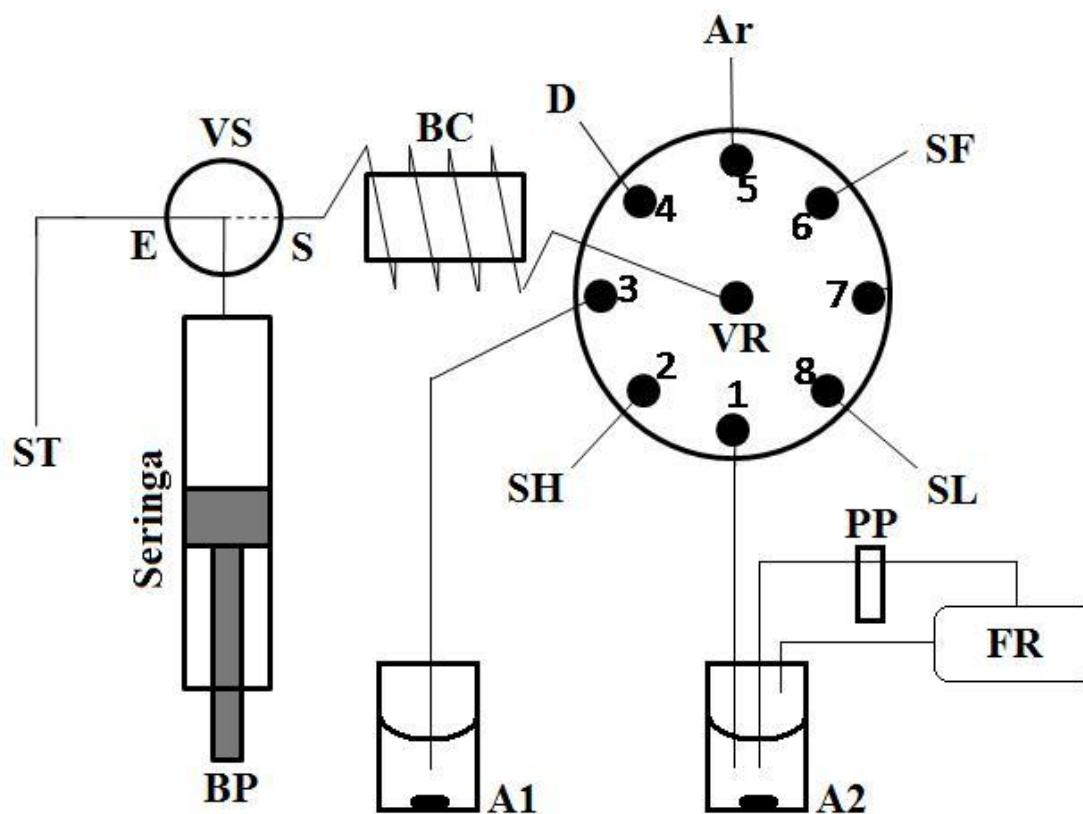


Figura 4.5 – Sistema SIA para a otimização da mineralização do efluente da indústria de tintas. ST = solução transportadora (água desionizada); VS = válvula seletora para as posições de entrada (E) e saída (S) do sistema; VR = válvula rotatória; BC = bobina coletora (BC, 3 m de comprimento e 0,8 mm de diâmetro interno); FR = foto-reator; D = descarte; SF solução de FeSO_4 $4,0 \text{ g L}^{-1}$; BP = bomba de pistão acoplada a seringa; SL = solução de limpeza (água desionizada ajustada para o pH de trabalho com H_2SO_4); SH = solução H_2O_2 $100,0 \text{ g L}^{-1}$; PP = bomba peristáltica controlada pelo SIA; A1 / A2 = reservatórios para as reações de Fenton e foto-Fenton, respectivamente, cada qual contendo 7,0 mL de efluente (capacidade dos frascos = 10 mL).

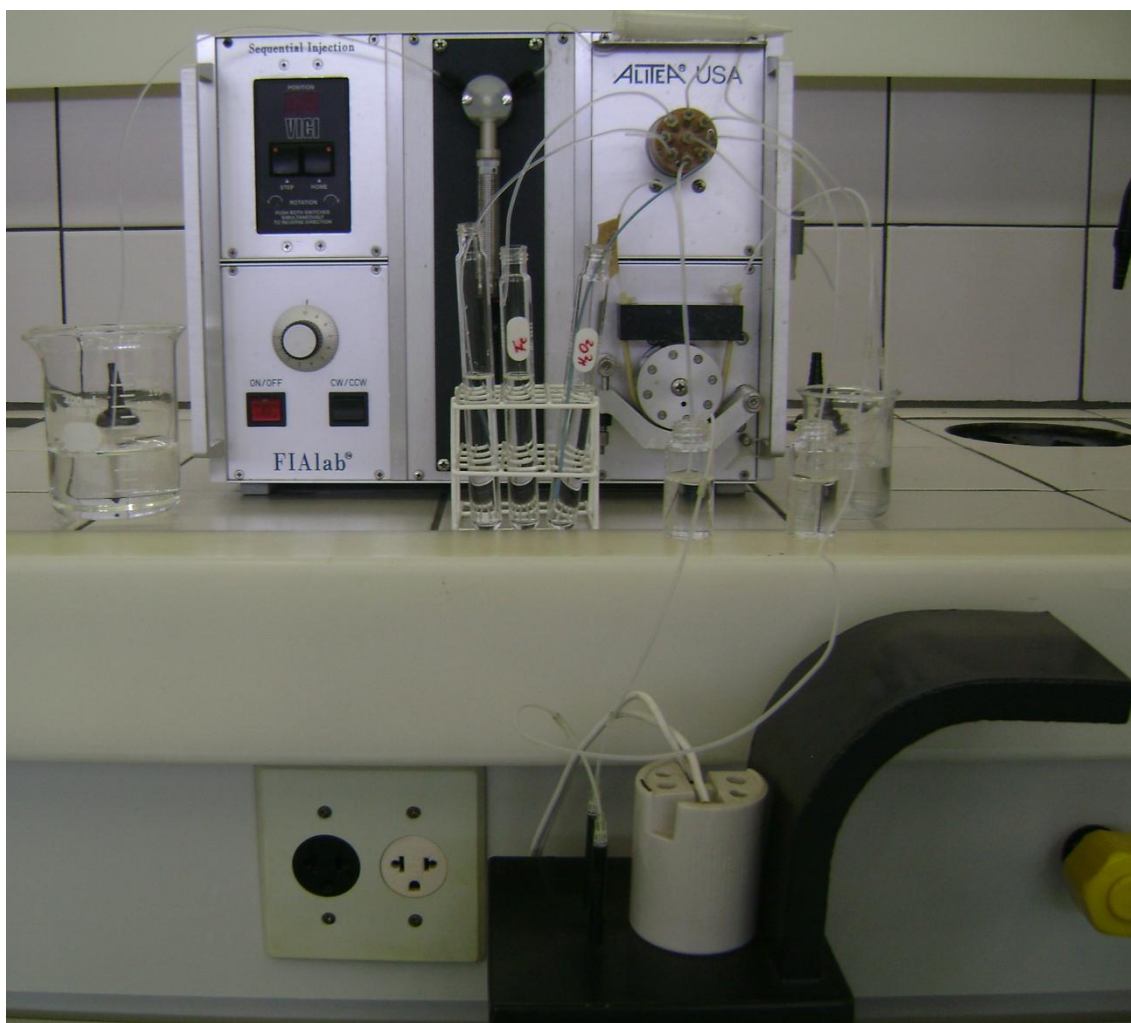


Figura 4.6 - Imagem do sistema SIA empregado para os experimentos de mineralização do efluente da indústria de tintas pelos processos Fenton e foto-Fenton.

A mistura de reagentes e a recirculação de amostra no sistema do foto-reator é gerenciada pelo SIA. Inicialmente uma bolha de ar de 50 μL é aspirada para a bobina coletora, seguida de 100 μL de SL e outra bolha de ar de 50 μL . Este monossegmento é empregado para lavar as linhas de A1 e A2. No primeiro ciclo, imediatamente após este monossegmento, a solução de FeSO_4 é aspirada e dispensada no frasco no qual a reação de foto-Fenton será realizada (A2). Um plugue de ar maior é novamente aspirado para empurrar o restante da SL para o frasco, limpando a bobina coletora, e bombeando um pouco da solução transportadora para o descarte. Este processo é repetido para que a mesma quantidade de FeSO_4 empregada na reação de foto-Fenton seja utilizada na

reação de Fenton (A1). O segundo ciclo (adição da solução de H_2O_2) é similar ao primeiro; entretanto, logo após dispensar o peróxido em A2, a bomba peristáltica do SIA é ativada (rotação no sentido horário), bombeando assim a mistura através do foto-reator a uma vazão de $4,00 \pm 0,01 \text{ mL min}^{-1}$. A solução de peróxido é então adicionada em A1 enquanto a bomba mantém a recirculação de A2 para FR até que o tempo de reação seja completado. Finalmente, a rotação da bomba peristáltica é invertida (anti-horário), fazendo com que toda a solução retorne para A2. O processo inteiro é novamente repetido duas vezes mais para se obter as razões entre os reagentes e o COT da amostra originalmente estabelecidas no planejamento fatorial, totalizando um tempo de reação de 15 minutos. A fragmentação de reagentes reduz reações paralelas e subprodutos de reação, o que poderia reduzir o percentual de remoção de COT. A rotina detalhada para o SIA encontra-se na Tabela 4.6. Os volumes de SF e SH empregados para cada experimento encontram-se na Tabela 5.12. Após a operação do SIA, 1 mL da solução inibidora de reação foi adicionada em A1 e A2 para promover a precipitação do ferro e para destruir o peróxido remanescente. Após completa precipitação, tomou-se uma alíquota de 1,0 mL do sobrenadante, procedeu-se à diluição da mesma por 10 vezes, seguida de ajuste de pH para o valor de aproximadamente 3,0. As análises de TOC foram realizadas pelo analisador da Shimadzu modelo 5000A.

Para a análise estatística e construção da superfície de resposta empregou-se um planejamento composto central de três fatores, de faces centradas ($\alpha = 1$) com 8 pontos na parte cúbica, 6 pontos axiais e 4 pontos centrais, totalizando 18 experimentos. Os fatores e níveis considerados foram a razão mássica entre H_2O_2 / TOC (de 10 a 20), a razão mássica entre H_2O_2 / $FeSO_4$ (de 30 a 50) e o pH (de 2,5 a 3,5), tomando-se como base o valor de 7,0 mg de carbono (o conteúdo em COT dos 7 mL de amostra disponíveis em A1 e A2). Todas as considerações estatísticas foram baseadas em um nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$).

Tabela 4.6 - Sequência de etapas para a execução, por SIA, do estudo de mineralização do efluente da indústria de tintas pelas reações de Fenton e foto-Fenton

Etapa	VS	Porta da VR	Bomba de pistão	Volume (μL)	Vazão ($\mu\text{L s}^{-1}$)	PP ^(b)	Comentários
1	E	-	Aspirar para a seringa	1000	150	O	Início do processo
2	S	5	Aspirar ar para a BC	50	50	O	1º ciclo: foto-Fenton
3	S	8	Aspirar SL para a BC	100	50	O	-
4	S	5	Aspirar ar para a BC	50	50	O	-
5	S	6	Aspirar SF para a BC		50	O	Vide Tab. 5.12 p/ SF
6	S	1	Dispensar para A2	Vide ^(a)	50	O	-
7	S	5	Aspirar ar para a BC	200	50	O	Inicia limpeza
8	S	1	Dispensar para A2	200	100	O	-
9	S	4	Dispensar para D	250	100	O	Finaliza limpeza
10	-	-	Repetir etapas 2 - 5	-	-	O	1º ciclo: Fenton
11	S	3	Dispensar para A1	Vide ^(a)	50	O	-
12	-	-	Repetir etapa 7	-	-	O	Inicia limpeza
13	S	3	Dispensar para A1	200	100	O	-
14	-	-	Repetir etapa 9	-	-	O	Finaliza limpeza
15	-	-	Repetir etapas 2 - 4	-	-	O	2º ciclo: foto-Fenton
16	S	2	Aspirar SH para a BC		50	O	Vide Tab. 5.12 p/ SH
17	S	1	Dispensar para A2	Vide ^(a)	50	O	-
18	-	-	Repetir etapas 7 - 9	-	-	O	Realiza limpeza
19	-	-	-	-	-	H	Inicia foto-reação
20	-	-	Repetir etapas 15 - 16	-	-	H	2º ciclo: Fenton
21	S	3	Dispensar para A1	Vide ^(a)	50	H	-
22	-	-	Repetir etapas 12 - 13	-	-	H	Realiza limpeza
23	S	4	Esvaziar seringa	-	100	H	Encerra operação (BP)
24	-	-	Aguardar 10 segundos	-	-	H	Completa o tempo de reação
25	-	-	-	-	-	O	Inicia inversão de rotação da PP
26	-	-	-	-	-	AH	Esvazia foto-reator
27	-	-	Aguardar 6 segundos	-	-	AH	Encerra foto-Fenton
28	-	-	-	-	-	O	Fim do processo

^a Considerar 200 μL + volume do último reagente aspirado (SF ou SH).

^b H = bomba operando no sentido horário (4 mL min^{-1}); AH = bomba operando no sentido anti-horário (8 mL min^{-1}); O = bomba desativada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Otimização da reação de Fenton – degradação de alizarina

5.1.1 – Características gerais

A abordagem por fluxo monossegmentado foi empregada para minimizar a dispersão dos reagentes de Fenton na solução transportadora, garantindo assim a transferência quantitativa entre os frascos de reagentes e o béquer aonde se dá a reação sem que houvesse aumento significativo do volume de transferência. O monitoramento da concentração de alizarina e a construção da curva analítica através da diluição de uma única solução estoque pode ser feita tanto por fluxos segmentados ou não-segmentados, mas, para facilitar a limpeza do sistema após análise, optou-se pelo fluxo monossegmentado. A introdução de bolhas, novamente, evita a dispersão da zona de amostra, o que implica diretamente em um menor volume de solução transportadora para lavagem da linha de transmissão. Os comprimentos dos tubos das portas 1 (conexão ao béquer de reação) e 5 (saída para o detector) da válvula rotatória foram os menores possíveis, procurando assim manter o sistema compacto e também reduzir o tempo de lavagem entre as corridas. As dimensões da bobina de homogeneização (BH) permitiram a acomodação de um monossegmento de até 1250 μL (1000 μL de solução e 250 μL de ar), possibilitando assim a diluição controlada do padrão de estoque para confecção da curva analítica.

Os espectros de absorção molecular para soluções de alizarina ajustadas em pH's 2,5, 3,5 e 4,5 (somente com HNO_3) encontram-se na Figura 5.1. Observa-se que, na faixa visível do espectro, o comprimento de onda de 422 nm apresenta a máxima absorvidade molar, sendo assim empregado para o monitoramento da degradação deste

composto. Foi também verificado que a 422 nm, para os três valores de pH estudados, existe uma relação linear entre absorvância e concentração de alizarina na faixa de 10 a 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

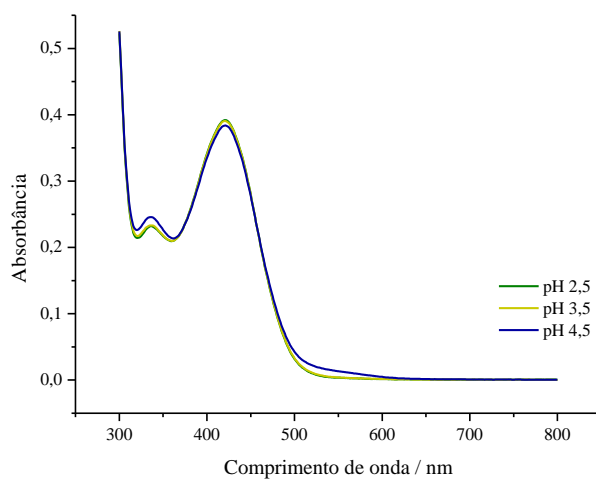


Figura 5.1 – Espectros de absorção molecular para o vermelho de alizarina S. Abertura de fenda = 2 nm; concentração de alizarina = 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

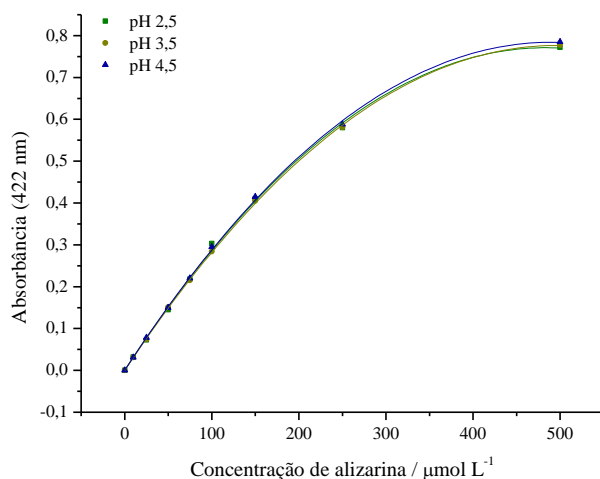


Figura 5.2 – Dependência da absorvância a 422 nm em função da concentração de alizarina para diferentes valores de pH.

A Figura 5.2 registra a dependência da absorvância de soluções de alizarina em função da concentração das mesmas. A calibração do sistema através da diluição de uma única solução estoque foi atingida em 24 minutos, já incluso neste tempo três repetições para cada nível de concentração dos cinco pontos da curva analítica (Figura 5.3).

A lavagem da bobina de homogeneização no final de cada ciclo não se fez necessária porque a bolha de ar deixada na mesma no ciclo anterior impede a dispersão de uma solução de amostra em outra zona de amostra; isto também é evidenciado na Figura 5.3 pela alta reprodutibilidade do sinal da solução de alizarina $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ logo após o registro do sinal da solução $100,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os sinais analíticos foram considerados como os valores médios de absorvância registrados no vale entre os dois picos agudos gerados pelas bolhas de ar ao atravessarem o detector. As seguintes curvas analíticas foram estabelecidas (5.1 – 5.3):

$$\text{pH } 2,5: \quad y = (-0,8 \pm 3) \times 10^{-3} + (2,98 \pm 0,05) \times 10^{-3} c \quad R^2 = 0,9986 \quad (5.1)$$

$$\text{pH } 3,5: \quad y = (3 \pm 2) \times 10^{-3} + (2,84 \pm 0,04) \times 10^{-3} c \quad R^2 = 0,9989 \quad (5.2)$$

$$\text{pH } 4,5: \quad y = (2 \pm 1) \times 10^{-3} + (2,93 \pm 0,02) \times 10^{-3} c \quad R^2 = 0,9997 \quad (5.3)$$

onde y = absorvância a 422 nm; c = concentração de alizarina ($\mu\text{mol L}^{-1}$); R^2 = coeficiente de correlação quadrático ajustado, considerando $N = 6$ (número de pontos para cada curva analítica).

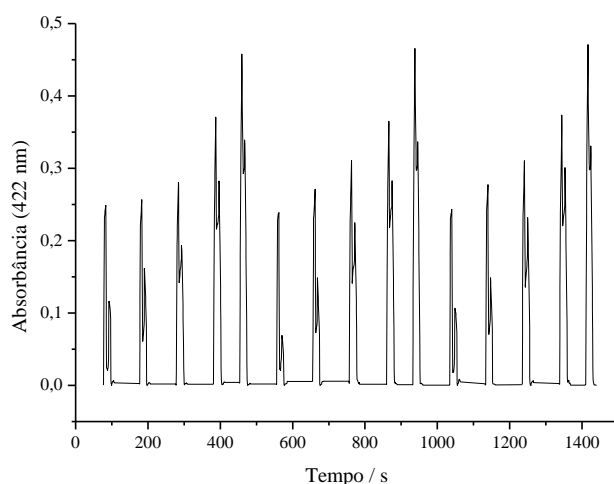


Figura 5.3 – Dados registrados para a construção de uma curva analítica consistindo de cinco níveis de concentrações de alizarina: 10, 25, 50, 75 e 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$, em pH 3,5. Medidas realizadas em triplicata.

Ao se iniciar os estudos com a reação de Fenton, observou-se que após a adição de reagentes a mistura reacional torna-se turva e escura, seguida de uma rápida queda no pH, principalmente em pH 4,5, onde se verifica uma queda da ordem de uma unidade, causada pela hidrólise do ferro. Para os demais valores de pH (2,5 e 3,5), a variação é menos acentuada, sendo normalmente inferior a 0,5 unidade. À medida que a reação prossegue para o fim, a solução torna-se transparente ou levemente amarelada devido à massa de ferro adicionada ao meio reacional.

5.1.2 – Primeira superfície de resposta para alizarina

A Tabela 5.1 mostra os resultados obtidos para a primeira superfície de resposta, um planejamento composto central, de faces centradas, contendo 8 pontos na região cúbica, 6 pontos na região axial e 6 pontos centrais, resultado, portanto, em 20 experimentos. Os fatores e níveis considerados foram: razão H_2O_2 / alizarina (de 4 a 10); razão H_2O_2 / FeSO_4 (de 2 a 8); pH (2,5 a 4,5). Todas as razões são molares e

baseadas no valor fixado de 5 μmol de alizarina (quantidade de matéria do composto existente no béquer).

Tabela 5.1 – Planejamento e resultados da primeira superfície de resposta para alizarina

Ensaio	H ₂ O ₂ / alizarina	H ₂ O ₂ / FeSO ₄	pH	FeSO ₄ ^a	H ₂ O ₂ ^b	% remoção de cor
1	4	2	2,5	200	100	36,6
2	10	8	2,5	125	250	76,2
3	10	2	4,5	500	250	32,3
4	4	8	4,5	50	100	17,5
5	7	5	3,5	140	175	58,6
6	7	5	3,5	140	175	58,6
7	10	2	2,5	500	250	89,0
8	4	8	2,5	50	100	4,5
9	4	2	4,5	200	100	38,1
10	10	8	4,5	125	250	67,7
11	7	5	3,5	140	175	58,9
12	7	5	3,5	140	175	58,6
13	4	5	3,5	80	100	19,6
14	10	5	3,5	200	250	85,2
15	7	2	3,5	350	175	59,6
16	7	8	3,5	88	175	37,7
17	7	5	2,5	140	175	63,1
18	7	5	4,5	140	175	55,7
19	7	5	3,5	140	175	59,3
20	7	5	3,5	140	175	58,9

^a Volume de solução de FeSO₄ 50,0 mmol L⁻¹ injetado (μL , Tabela 4.3, etapa 3)

^b Volume de solução de H₂O₂ 200,0 mmol L⁻¹ injetado (μL , Tabela 4.3, etapa 6)

A Tabela 5.1 também mostra os volumes das soluções de H₂O₂ e FeSO₄ empregados para cada ensaio (dados complementares da Tabela 4.3).

A Tabela 5.2 resume os coeficientes da regressão estimada para o modelo quadrático, onde $A = \text{H}_2\text{O}_2 / \text{alizarina}$, $B = \text{H}_2\text{O}_2 / \text{FeSO}_4$ e $C = \text{pH}$. Os termos quadráticos A^2 e C^2 foram previamente removidos por terem sido considerados estatisticamente não significativos no modelo quadrático completo. Estes coeficientes são resultados da equação 1.43 aplicada aos resultados experimentais. O erro padrão do coeficiente é estabelecido através da equação 1.44. O valor de “p” é empregado em teste de hipóteses para ajudar na decisão entre aceitar ou rejeitar a hipótese nula (H_0). Formalmente, este valor representa a probabilidade de se cometer um erro do Tipo-I, dada pela rejeição da hipótese nula quando a mesma, na realidade, não deveria ser rejeitada. Quanto menor o valor-p, menor será a probabilidade de se cometer o erro deste Tipo. O valor de corte para todas as decisões deste trabalho baseia-se na rejeição da hipótese nula se $p < 0,05$ a qual, neste contexto, estabelece que o coeficiente

estudado possua valor zero. Em resumo, os coeficientes da Tabela 5.2 serão estatisticamente significativos se $p < 0,05$. Para a modelagem matemática, deve-se respeitar a hierarquia dos termos; termos de ordem maior só podem ser utilizados se os seus componentes estiverem presentes. Por exemplo, na Tabela 5.2, mesmo que os fatores individuais B e C não sejam significativos, os mesmos devem ser contemplados, pois suas interações (B^2 , AB, AC e BC, de ordens superiores) são estatisticamente significativas. Aplica-se sempre, por rigor matemático, a indicação do termo constante do modelo.

Tabela 5.2 – Coeficientes de regressão estimados para o primeiro planejamento de superfície de resposta envolvendo alizarina

Termo ^(a)	Coefficiente	Erro padrão do coeficiente	Valor de p
Constante	-1,780	28,9522	0,952
A	14,197	3,2343	0,001
B	-4,727	4,8961	0,353
C	4,998	7,3256	0,508
B^2	-1,303	0,3428	0,003
AB	1,046	0,2710	0,002
AC	-3,321	0,8130	0,002
BC	2,488	0,8130	0,010

^(a) A = razão H_2O_2 / alizarina, B = razão H_2O_2 / $FeSO_4$ e C = pH.

O modelo aqui proposto apresenta um alto valor de R^2 (93,9%), mas falha ao descrever os ensaios 3, 8 e 13, levando a um modelo com falta de ajuste aos dados experimentais. Apesar do ajuste incompleto, as superfícies de resposta obtidas (Figuras 5.4 – 5.6) permitiram as seguintes conclusões: a) os melhores resultados são obtidos em pH 2,5 e 3,5; b) o aumento da relação H_2O_2 / alizarina e a diminuição da razão H_2O_2 / $FeSO_4$ podem levar a percentuais de degradação superiores; c) quanto menor a relação H_2O_2 / $FeSO_4$ maior se torna a influência do pH e, para valores altos de pH, menores quantidades de ferro são necessárias. O melhor ponto foi obtido com o ensaio # 7 mas, levando-se em consideração a economia em reagentes, o ensaio # 14 também apresentou um valor próximo ao máximo obtido.

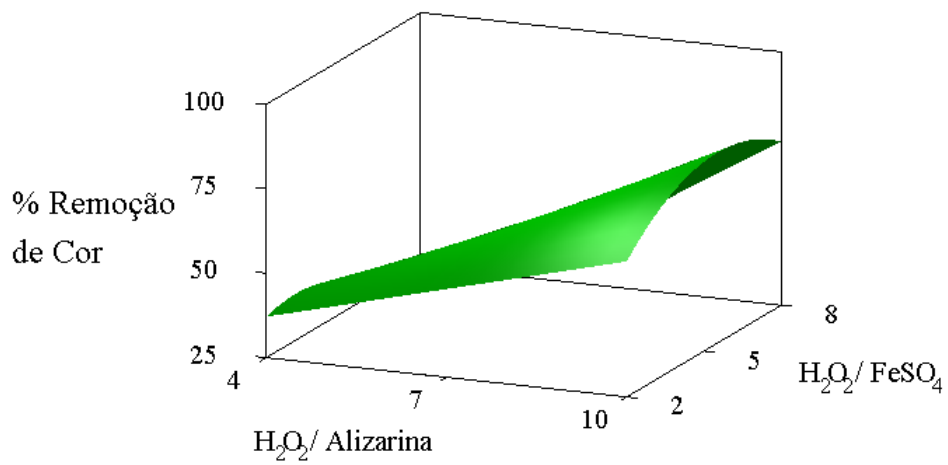


Figura 5.4 – Primeira superfície de resposta para alizarina: fatores H₂O₂ / alizarina e H₂O₂ / FeSO₄.

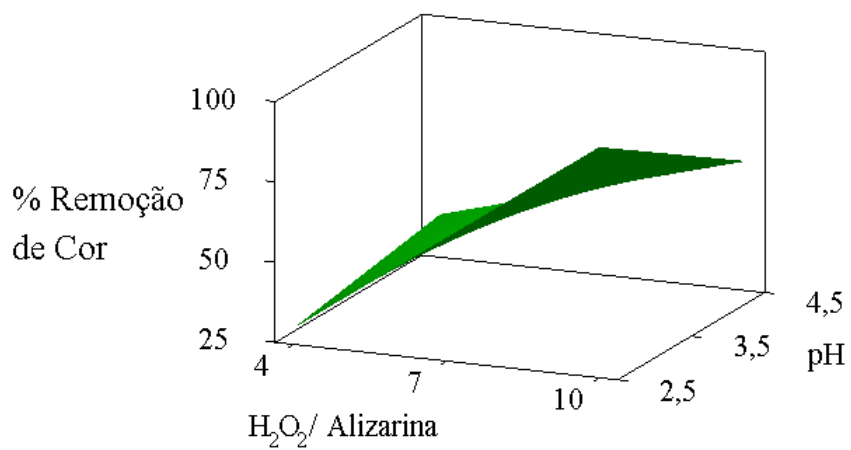


Figura 5.5 – Primeira superfície de resposta para alizarina: fatores H₂O₂ / alizarina e pH.

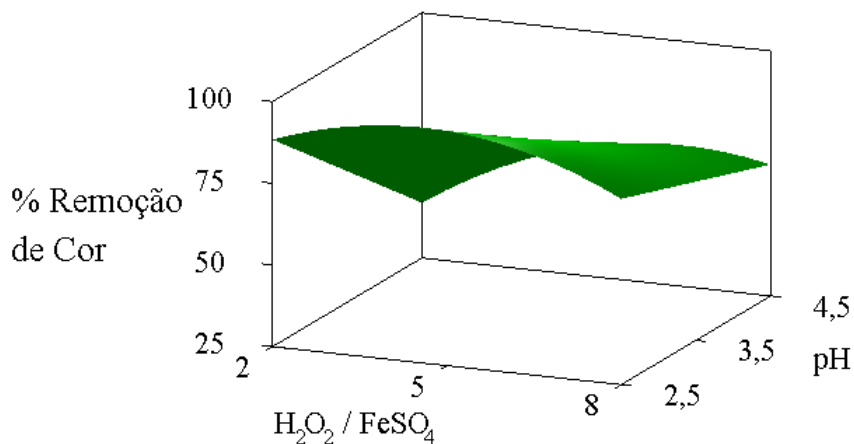


Figura 5.6 – Primeira superfície de resposta para alizarina: fatores $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{FeSO}_4$ e pH.

Em estatística, uma forma importante para se avaliar a qualidade do ajuste de um modelo aos dados experimentais é através da Análise de Variâncias, normalmente conhecida pelo acrônimo ANOVA (do inglês *Analysis of Variance*). Disposta usualmente em forma de tabela, a ANOVA representa a decomposição algébrica dos desvios das respostas observadas em relação à resposta média global.

Pode-se demonstrar que o desvio de uma resposta individual em relação à média de todas as respostas observadas ($y_i - \bar{y}$) pode ser decomposto como a soma de duas parcelas. Uma delas representa o desvio da previsão feita pelo modelo em relação à média global ($\hat{y}_i - \bar{y}$) e a outra representa a diferença entre o valor observado e o valor previsto ($y_i - \hat{y}_i$). O desenvolvimento deste conceito leva à equação 5.1:

$$\sum(y_i - \bar{y})^2 = \sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum(y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (5.1)$$

Estas somas em torno dos desvios são chamadas de *somas quadráticas* (SQ). Da equação 5.1 conclui-se que uma parte da variação total das observações y_i em torno da média \bar{y} é descrita pela equação de regressão, ficando o restante por conta dos resíduos. A equação 5.1 pode ser resumida na forma da equação 5.2:

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (5.2)$$

onde SQ_T = soma quadrática total, SQ_R = soma quadrática devida à regressão e SQ_r = soma quadrática residual. A soma quadrática residual pode ainda ser dividida em dois termos, um relacionado à soma quadrática devido ao erro puro (SQ_{ep}) e o outro relacionado à soma quadrática devida à falta de ajuste do modelo proposto (SQ_{faj}). Assim tem-se também a equação 5.3, que matematicamente é expressa como a equação 5.4:

$$SQ_r = SQ_{ep} + Sq_{faj} \quad (5.3)$$

$$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 + \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2 \quad (5.4)$$

onde n_i = i -ésima resposta obtida em repetição autêntica; y_{ij} = j -ésima resposta obtida para o i -ésimo ensaio; m = nível da variável (X); \bar{y}_i = é a média das respostas observadas no nível i ; \hat{y}_i = valor previsto da resposta (estimativa) pelo modelo.

Quando as somas quadráticas são divididas pelos respectivos números de graus de liberdade obtêm-se as chamadas médias quadráticas (MQ's), que são importantes para a realização de inferências estatísticas e a análise dos modelos propostos. Dadas as definições, a Tabela 5.3 resume a forma com a qual a Tabela ANOVA é calculada. A Tabela 5.4 apresenta a análise de variância para a primeira superfície de resposta.

Observa-se que o Minitab ainda é capaz de dividir a SQ_R em função dos termos do modelo (linear, interação, quadrático).

Tabela 5.3 – Tabela ANOVA para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, de um modelo linear nos parâmetros (extraído de Neto et al., 2003 – página 231) ^(a)

Fonte de variação	Soma Quadrática	Número de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p - 1$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p - 1}$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y})^2$	$n - p$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n - p}$
Falta de ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m - p$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m - p}$
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n - m$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n - m}$
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	$n - 1$	

(a) n_i = número de repetições no nível i ; m = número de níveis distintos da variável independente; $n = \sum n_i$ = número total de observações; p = número de parâmetros do modelo.

Tabela 5.4 – Análise de variância para o modelo da primeira superfície de resposta para alizarina

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma quadrática	Soma quadrática ajustada (SQ_{aj})	Média quadrática ajustada (MQ_{aj})	Valor de F	Valor de p
Regressão	7	8724,49	8724,49	1246,356	26,19	0,000
Linear	3	6088,24	1427,16	475,719	10,00	0,001
Quadrático	1	687,96	687,96	687,964	14,46	0,003
Interação	3	1948,28	1948,28	649,428	13,65	0,000
Erro residual	12	571,02	571,02	47,585		
Falta de ajuste	7	570,63	570,63	81,518	1049,59	0,000
Erro puro	5	0,39	0,39	0,078		
Total	19	9295,51				

A SQ_r representa a parte da variação das respostas em torno da média que o modelo não consegue reproduzir. A respectiva média quadrática pode ser empregada como uma estimativa do desvio padrão do erro (σ) no modelo. Desta forma (5.5):

$$s = \sqrt{MQ_{aj}} = \sqrt{47,585} = 6,898 \quad (5.5)$$

Empregando-se este valor de desvio padrão na equação 1.4.4, estimam-se os erros padrões dos coeficientes (Tabela 5.2).

A média quadrática ajustada (MQ_{aj}), diferentemente da média quadrática “simples”, é independente da forma com a qual os termos são ordenados no modelo e são derivados da soma quadrática ajustada (SQ_{aj}). Este tipo de diferenciação se faz necessária pela forma com a qual o Minitab fragmenta SQ_R ; as fontes de variação não-fragmentadas apresentarão, entretanto, a mesma forma de cálculo apontada na Tabela 5.3. O valor de R^2 , o coeficiente de determinação, é determinado pela relação 5.6 e indica o quanto da variação da resposta é explicada pelo modelo:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = \frac{8724,49}{9295,51} = 0,939 \text{ (ou 93,9\%)} \quad (5.6)$$

O valor de R^2 ajustado (R^2_{aj}) também indica o quanto da variação é explicado pelo modelo, mas, adicionalmente, também considera o número de fatores, sendo calculado conforme a equação 5.7:

$$R^2_{aj} = \left(1 - \frac{MQ_r}{MQ_T}\right) = \left(1 - \frac{47,585}{9295,51/19}\right) = 0,903 \text{ (ou 90,3\%)} \quad (5.7)$$

Os valores de “F” para os termos da regressão são estabelecidos a partir da equação 5.8:

$$F = \frac{MQ_{\text{termo}}}{MQ_r} \quad (5.8)$$

Assim, por exemplo, o valor de F para o termo quadrático será $(687,964/47,585) = 14,46$. Novamente, consideram-se as médias quadráticas *ajustadas* para o cálculo. Este valor de F obtido pode ser empregado para determinar (sem o cálculo do valor de “p”), se o termo é estatisticamente significativo ou não. Para isto, basta comparar o valor de F com valores tabelados do mesmo, com números de graus de liberdade e α idênticos. Se $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, pode-se considerar que o termo possui um valor diferente de zero (rejeição de H_0 , a qual estabelece que o termo possua valor nulo). Para o termo quadrático, o valor tabelado de $F_{1,12,0,05}$ é 4,75 (os valores subscritos indicam os números de graus de liberdade do numerador e do denominador, além de alfa, respectivamente). Tabelas para a distribuição F podem ser encontradas em livros, como o de Freund e Wilson (2003).

O valor de F para a falta de ajuste do modelo é dado de forma similar, porém considerando a relação das MQ_{aj} proveniente da falta de ajuste e do erro puro (com seus respectivos graus de liberdade e alfa). O alto valor de F registrado na Tabela 5.4 serve de apoio à afirmação anterior de que o modelo falha em descrever os dados experimentais.

A análise de resíduos do modelo foi realizada pela análise do gráfico indicado na Figura 5.7. Um modelo com bom ajuste aos dados experimentais deve apresentar resíduos com distribuição aleatória, de média “zero” e distribuição normal.

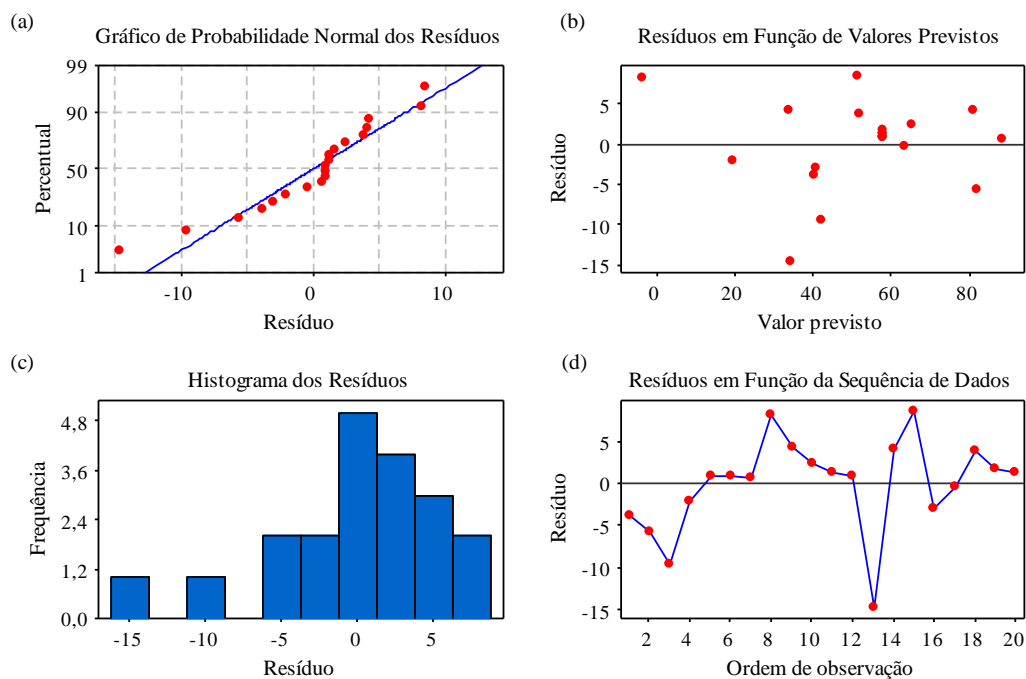


Figura 5.7 – Gráficos de resíduos para a primeira superfície de resposta para alizarina.

A Figura 5.7a registra a não-normalidade dos resíduos, reforçada com o histograma (5.7c). A Figura 5.7b sugere uma variância constante aos resíduos (dados homoscedásticos), enquanto a Figura 5.7d sugere que os resíduos não estão correlacionados.

5.1.3 – Segunda superfície de resposta para alizarina

Uma segunda superfície de resposta foi confeccionada em pH 3,5 para melhor explorar esta região; os outros dois níveis de pH não foram explorados devido à baixa eficiência do processo (pH 4,5) ou pelo alto consumo de reagente (ácido nítrico para o ajuste do pH 2,5), o que poderia tornar-se proibitivo para o tratamento de efluentes em escala industrial. Outro planejamento composto central, novamente de faces centradas, com 6 pontos centrais, totalizando 14 ensaios, foi realizado. Os fatores e níveis considerados foram: razão H_2O_2 / alizarina (de 10 a 16), razão H_2O_2 / $FeSO_4$ (de 3 a 7).

Os resultados finais para esta etapa encontram-se na Tabela 5.5. A Tabela 5.6 resume os coeficientes de regressão estimados para o melhor modelo encontrado (linear contendo interações), onde se observa que somente os termos de interação são estatisticamente significativos. Os resíduos do modelo seguem uma distribuição normal, conforme evidenciado pelo teste de normalidade de Anderson-Darling (Anderson e Darling, 1952) na Figura 5.8.

Tabela 5.5 – Planejamento e resultados da segunda superfície de resposta para alizarina

Ensaio ^(a)	H ₂ O ₂ / alizarina	H ₂ O ₂ / FeSO ₄	FeSO ₄ ^(b)	H ₂ O ₂ ^(c)	% remoção de cor
1	10	3	333	250	83,0
2	16	3	533	400	84,0
3	10	7	143	250	86,0
4	16	7	229	400	99,7
5	13	5	260	325	89,4
6	13	5	260	325	89,7
7	13	5	260	325	83,7
8	10	5	200	250	84,1
9	16	5	320	400	90,7
10	13	3	433	325	79,1
11	13	7	186	325	92,7
12	13	5	260	325	83,7
13	13	5	260	325	85,7
14	13	5	260	325	91,1

^a Todos os ensaios realizados em pH 3,5.

^b Volume de solução de FeSO₄ 50,0 mmol L⁻¹ injetado (μL, Tabela 4.3, etapa 3)

^c Volume de solução de H₂O₂ 200,0 mmol L⁻¹ injetado (μL, Tabela 4.3, etapa 6)

Tabela 5.6 – Coeficientes de regressão estimados para o segundo planejamento de superfície de resposta envolvendo alizarina

Termo ^(a)	Coefficiente	Erro padrão do coeficiente	Valor de p
Constante	92,8827	14,9204	0,000
A	-1,4625	1,1285	0,224
B	-4,1875	2,8383	0,171
AB	0,5292	0,2146	0,033

^(a) A = razão H₂O₂ / alizarina, B = razão H₂O₂ / FeSO₄.

A Figura 5.8 mostra o resumo estatístico que o Minitab prepara ao se realizar o teste de normalidade de Anderson-Darling. Valores de $p > 0,05$ indicam que a

distribuição pode ser descrita por uma curva de Gauss, pois para este teste a hipótese nula estabelecida é a de que os dados não seguem uma distribuição normal. O valor “A²” (parâmetro de Anderson-Darling) mede a área entre a linha da distribuição desejada (normal, no caso) e a função não-paramétrica baseada nos pontos experimentais; quanto menor o valor de A², maior será a capacidade de uma gaussiana descrever os dados considerados. Segundo o tutorial do Minitab (Minitab, 2003), “Skewness” e “Kurtosis” são parâmetros relacionados com o formato da distribuição: o primeiro é um indicativo de assimetria (valores negativos, por exemplo, representam distribuições deslocadas para a esquerda) e o segundo, o quão diferente a distribuição registrada é do formato ideal de uma gaussiana (valores positivos indicam, usualmente, que a distribuição possui um pico mais estreito, ombros mais finos e caudas mais largas que a esperada na distribuição normal).

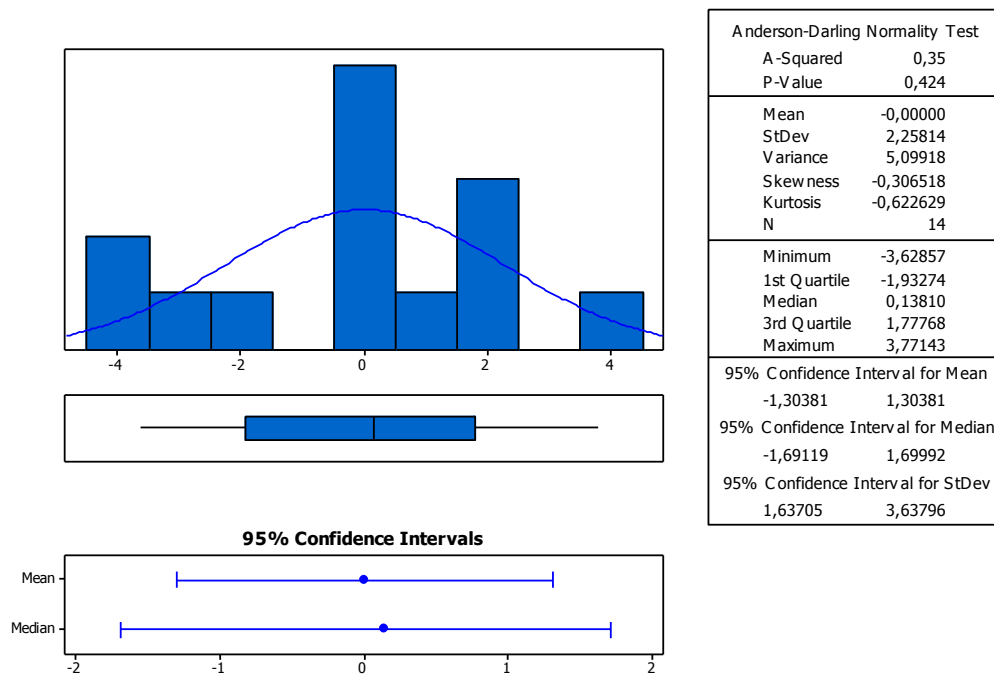


Figura 5.8 – Teste de normalidade de Anderson-Darling para os resíduos obtidos na segunda superfície de resposta para alizarina.

A partir dos dados da Tabela 5.7, determina-se que o modelo para a segunda superfície de resposta apresenta um desvio padrão de 2,5, além de valores de R^2 e R^2_{aj} de 81,4% e 75,8%, respectivamente. O modelo, apesar de apresentar um valor de R^2 (81,4%) menor que o obtido no primeiro planejamento, não apresenta falta de ajuste, permitindo assim descrever adequadamente o sistema.

Tabela 5.7 – Análise de variância para o modelo da segunda superfície de resposta para alizarina

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática ajustada	Valor de F	Valor de p
Regressão	3	289,82	96,606	14,57	0,001
Linear	2	249,50	7,391	1,11	0,366
Interação	1	40,32	40,323	6,08	0,033
Erro residual	10	66,29	6,629		
Falta de ajuste	5	13,24	2,648	0,25	0,923
Erro puro	5	53,05	10,610		
Total	13	356,11			

As Figuras 5.9 e 5.10 finalizam os resultados estatísticos envolvendo alizarina. As Figuras 5.9A e 5.9C reforçam o que já foi observado na Figura 5.8. A Figura 5.9b sugere uma variância constante para os resíduos (dados homoscedásticos), enquanto a Figura 5.9d sugere que os resíduos não estão correlacionados. A superfície de resposta obtida (Figura 5.10) é um plano inclinado, o qual indica que os maiores percentuais de degradação são obtidos (para pH 3,5) empregando-se os fatores H_2O_2 :alizarina e H_2O_2 : $FeSO_4$ em seus níveis mais altos.

O percentual máximo de remoção de cor (99,7%) é obtido na corrida # 4, onde $A = 16$ e $B = 7$; a Figura 5.9 mostra todos os dados registrados para este ensaio. O valor teórico de COT de uma solução de alizarina $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ é $16,8 \text{ mg L}^{-1}$. O resultado obtido experimentalmente para a mesma foi $17,0 \text{ mg L}^{-1}$; apresenta-se assim boa concordância entre os resultados. Para a solução obtida com o ensaio # 4 determinou-se um valor de COT de $5,8 \text{ mg L}^{-1}$, o que implica em um percentual de mineralização da amostra de 65%.

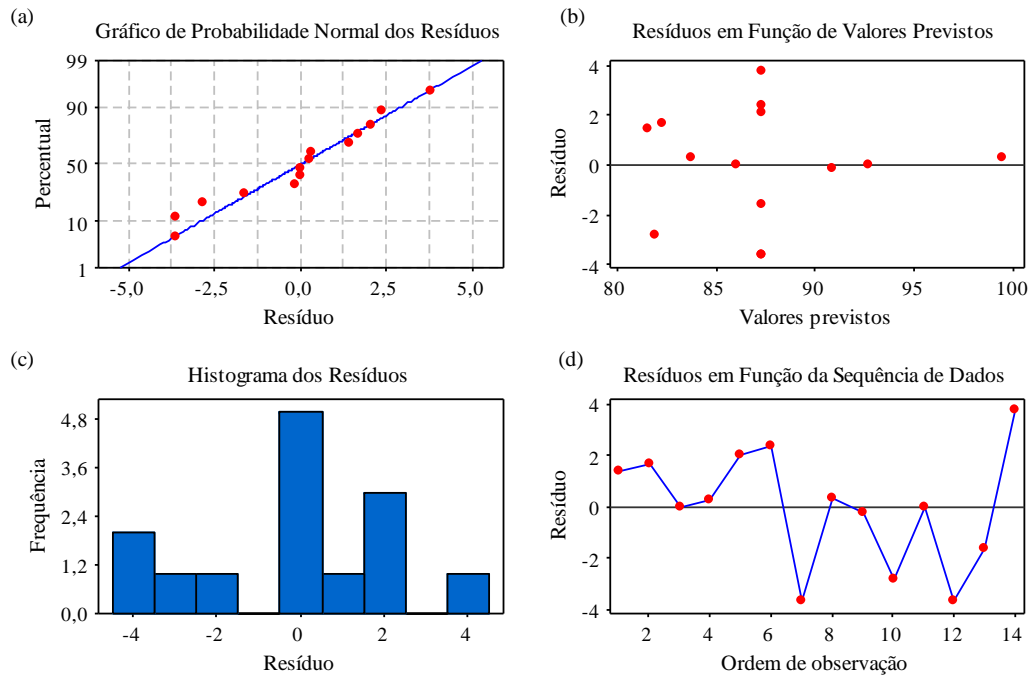


Figura 5.9 – Gráficos de resíduos para a segunda superfície de resposta para alizarina.

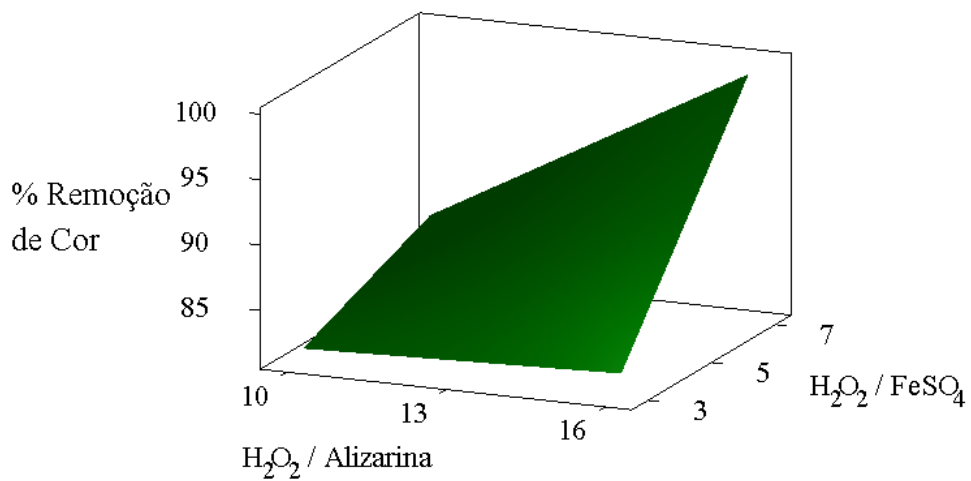


Figura 5.10 - Segunda superfície de resposta para alizarina.

5.1.4 – Estudo cinético da degradação da alizarina

O sistema SIA empregado permite, a princípio, determinar constantes de velocidade de degradação pois registra a variação da concentração de alizarina residual em função do tempo. A Figura 5.11, por exemplo, resume os registros obtidos para o ensaio #4, onde se observou o maior percentual de degradação.

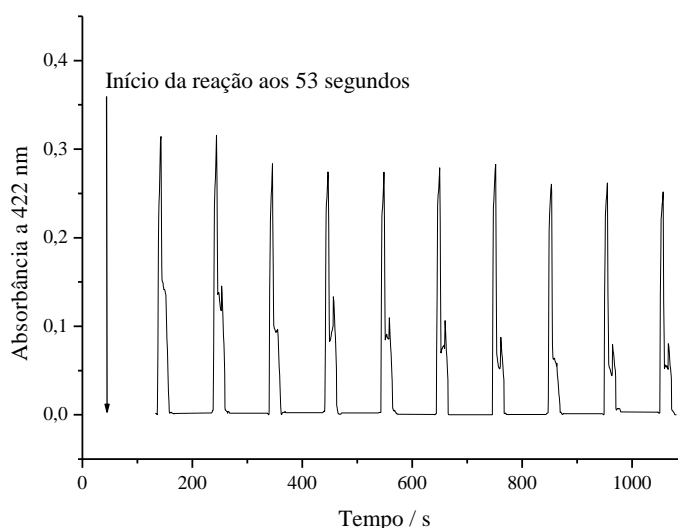


Figura 5.11 – Dados registrados para o ensaio # 4 da segunda superfície de resposta para alizarina. Os dados foram tratados pelo método da média adjacente de 10 pontos. A leitura do branco de amostra não foi subtraída do gráfico.

Partindo-se dessa possibilidade, todos os ensaios realizados para a construção da segunda superfície de resposta foram empregados para demonstrar essa aplicação do sistema proposto. Descontando-se os 57 segundos que o sistema SIA utiliza para a preparação da mistura de reação, observou-se que cada ponto registrado encontra-se afastado do ponto subsequente por um intervalo de aproximadamente 100 segundos. Com estas informações, confeccionou-se a Figura 5.12, a qual demonstra a variação do número de mols de alizarina remanescentes em função do tempo de reação. Para a

determinação das constantes de velocidade de degradação, foi suposto que o modelo de cinética de pseudo-primeira ordem descreveria com boa precisão os dados experimentais. A Figura 5.13 mostra as regressões para cada ensaio, sendo a Tabela 5.8 complementar a esta figura. Em um modelo de cinética de 1ª ordem, a variação da concentração de alizarina (A) em função do tempo (t) é dada pela equação 5.9. A solução desta equação diferencial, integrada no intervalo de tempo entre $t = 0$ e $t = t$, possui a solução dada na equação 5.10, onde A_0 representa a concentração inicial de alizarina:

$$\frac{dA}{dt} = -k[A] \quad (5.9)$$

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A_0]}\right) = -kt \quad (5.10)$$

Um gráfico de $\ln(A/A_0)$ versus t será, portanto, uma reta com coeficiente angular igual a $-k$ (Figura 5.13), que é a constante de velocidade de reação de primeira ordem (Atkins, 1994).

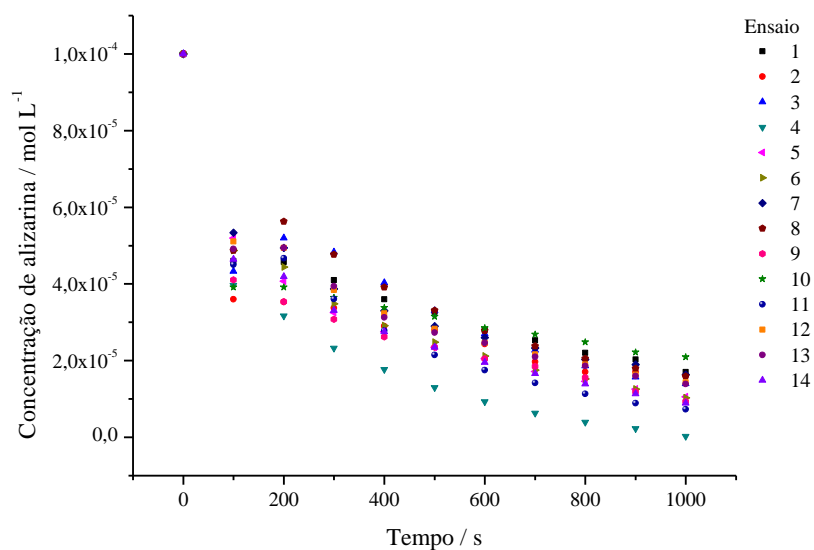


Figura 5.12 – Variação da concentração de alizarina em função do tempo de reação para os ensaios da segunda superfície de resposta.

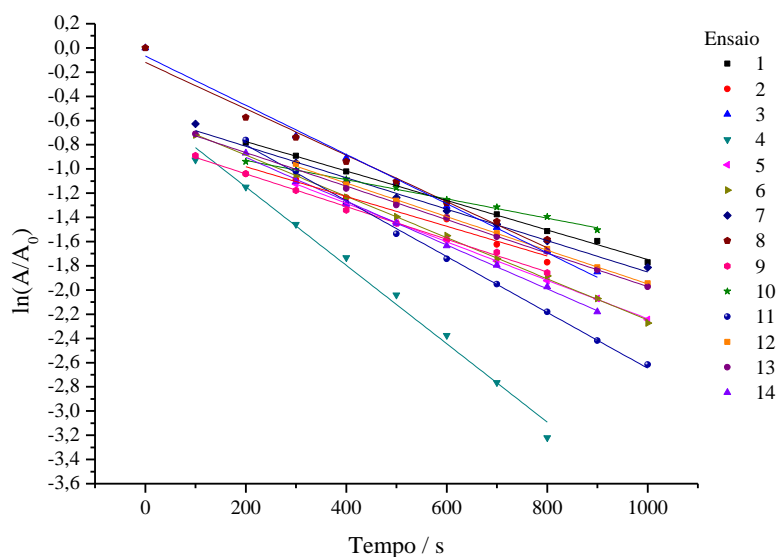


Figura 5.13 – Regressões obtidas para a determinação das constantes de velocidade para os ensaios da segunda superfície de resposta com alizarina.

As regressões obtidas, conforme indicado na Tabela 5.8, apresentam coeficientes lineares não-nulos, invalidando assim o modelo de primeira ordem. Mecanismos radicalares apresentam equações cinéticas complexas, sendo a suposição original uma “subestimação” do sistema estudado. Pignatello et al. (2006) afirmam que a lei de velocidade geral da reação do composto orgânico (RH) através da reação de Fenton pode ser escrita como (5.11):

$$-\frac{d[RH]}{dt} = k_{OH}[OH^*][RH] + \sum_i k_{OX_i}[OX_i][RH] \quad (5.11)$$

onde $[OX_i]$ representa as concentrações de quaisquer outros oxidantes presentes no meio que não sejam o próprio radical hidroxila.

Tabela 5.8 – Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem obtidas para as reações de degradação da alizarina nos ensaios da segunda superfície de resposta

Reação	Coefficiente Linear	k ($/10^{-3} \text{ s}^{-1}$)	R ² (ajustado)
1	-0,53 ± 0,01	1,22 ± 0,02	0,9968
2	-0,73 ± 0,06	1,2 ± 0,1	0,9537
3	-0,07 ± 0,03	2,03 ± 0,06	0,9946
4	-0,50 ± 0,06	3,2 ± 0,1	0,9891
5	-0,65 ± 0,01	1,59 ± 0,01	0,9995
6	-0,54 ± 0,01	1,70 ± 0,02	0,9991
7	-0,55 ± 0,03	1,30 ± 0,05	0,9913
8	-0,12 ± 0,05	1,9 ± 0,1	0,9809
9	-0,77 ± 0,01	1,35 ± 0,03	0,9970
10	-0,77 ± 0,01	0,79 ± 0,01	0,9958
11	-0,34 ± 0,02	2,31 ± 0,04	0,9981
12	-0,56 ± 0,01	1,39 ± 0,02	0,9987
13	-0,54 ± 0,02	1,38 ± 0,02	0,9986
14	-0,54 ± 0,02	1,81 ± 0,03	0,9976

Para a reação de pseudo-primeira ordem, supôs-se que outras espécies oxidantes não são cineticamente importantes para o modelo (eliminação do somatório) e que a

concentração do radical hidroxila se mantivesse essencialmente constante ao longo da reação o que, a princípio, não é verdade, pois esta mesma concentração muda ao longo do tempo em função da degradação da alizarina ou devido ao surgimento de inibidores de reação, tal qual citado no item 1.2. Com estas considerações, fez-se com que $k_{OH}[OH^*] = k'_{observado}$, chegando assim à equação de cinética de (pseudo) primeira ordem.

O modelo de cinética de segunda ordem também foi considerado, mas o ajuste aos resultados experimentais não foi satisfatório. Tratamento computacional dos dados, neste caso, seria uma alternativa para a correta determinação das constantes de velocidade. Alheio ao rigor da modelagem, os dados das constantes obtidas na Tabela 5.8 permitiram a obtenção de uma informação valiosa: a redução da concentração de ferro sugere um aumento da velocidade de reação. A Figura 5.14 deixa isto evidente.

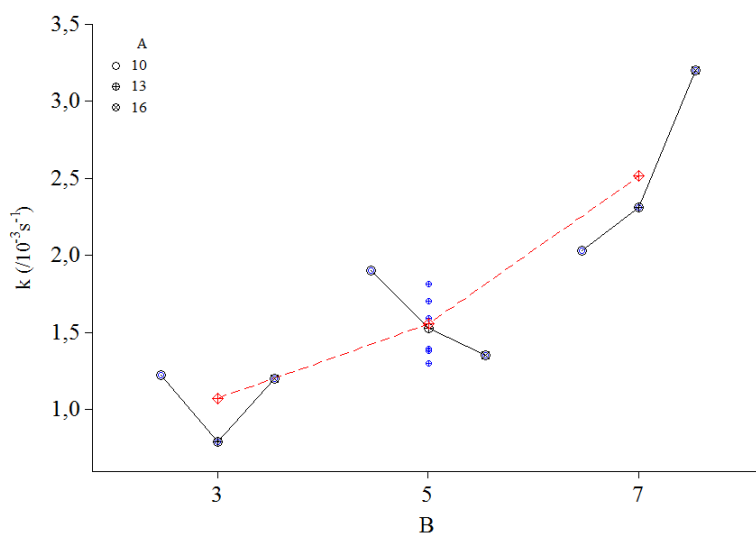


Figura 5.14 – Gráfico de multi-variação para as constantes de velocidade em função das relações molares dos reagentes. A = razão H_2O_2 :Alizarina; B = razão H_2O_2 : $FeSO_4$. A linha vermelha representa os valores médios de k para cada nível de B.

Uma conclusão possível é a de que haja excesso de Fe(II) no início da reação que pode competir com as espécies orgânicas pelos radicais hidroxila gerados. Diminuir a concentração de Fe^{2+} (o que equivale a aumentar o valor da relação “B”) implica em reduzir custos operacionais, tanto com a remoção dos precipitados de ferro como no próprio custo de aquisição de matéria-prima para o tratamento.

A Figura 5.15 ilustra a eficiência do processo Fenton quando aplicado para a remoção de cor da solução de alizarina.



Figura 5.15 – Comparação entre uma solução de alizarina $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ antes (à esquerda) e após (à direita) o tratamento com os reagentes de Fenton. Condições conforme o ensaio número 4 da segunda superfície de resposta. Os pontos em amarelo no fundo do frasco após a reação são precipitados de ferro formados dias após o término do experimento.

5.2 – Estudos envolvendo o uso do foto-reator

5.2.1 – Características gerais do foto-reator

O perfil de temperatura e o tempo para estabilização da mesma dentro do foto-reator desenvolvido em laboratório foram estudados antes dos testes envolvendo a ftalocianina serem iniciados. Empregando-se o termômetro de infravermelho e monitorando-se a temperatura nas paredes do foto-reator foi possível, após 20 minutos, definir o perfil de temperatura que se encontra na Figura 5.16.

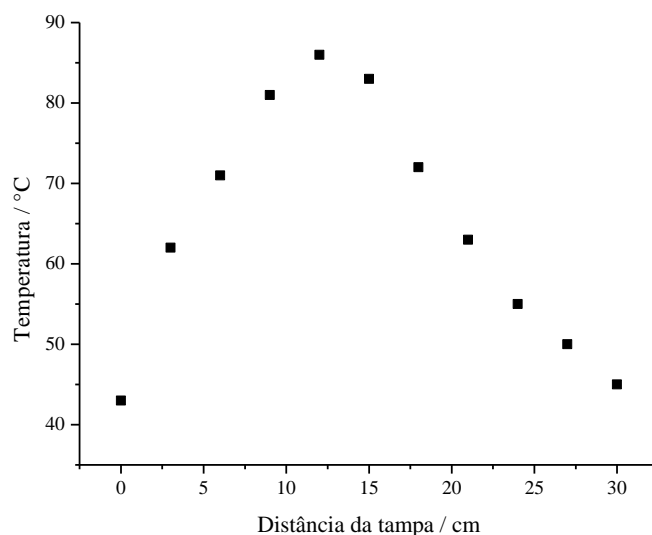


Figura 5.16 – Perfil de temperatura observado nas paredes do reator após 20 minutos de operação. A distância é medida partir da tampa do equipamento.

Medindo-se a dependência da temperatura em função do tempo na região mais quente do foto-reator, situada a cerca de 12 cm abaixo do nível da tampa, foi observado que o equipamento atinge a estabilização de temperatura após 15 minutos, conforme demonstrado na Figura 5.17. Medidas de temperatura da água que saía do reator (com um termômetro de mercúrio comum) indicaram que o sistema poderia atingir o equilíbrio térmico entre o equipamento e a solução transportadora em menos de 15 segundos. Este pequeno tempo deve-se à alta razão área / volume do tubo de quartzo. A

temperatura da água foi determinada em 60 °C, que é um valor intermediário entre as temperaturas observadas nas paredes do equipamento.

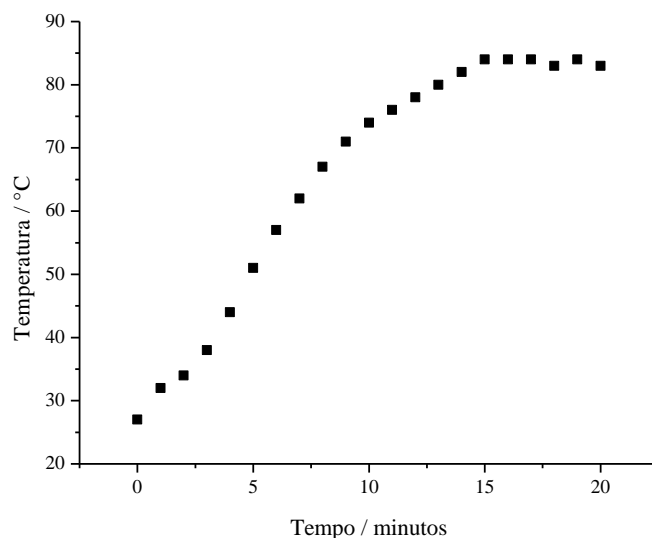


Figura 5.17 – Perfil de temperatura das paredes do foto-reator em função do tempo. Medidas realizadas a 12 cm abaixo da tampa do equipamento.

Uma característica importante a ser registrada é o espectro de emissão da lâmpada de mercúrio operando no foto reator. A Figura 5.18 demonstra a curva espectral. Conforme esperado, o espectro é coerente com a descrição de Cavicchioli e Gutz (2003) para uma lâmpada de média / alta pressão (entre $10^3 - 8 \times 10^4$ torr): apresentam várias bandas alargadas na região UV, sendo características as bandas intensas em 365, 436 e 546 nm. Outras bandas de alta intensidade também foram observadas, particularmente em 406 e 580 nm. As lâmpadas de média / alta pressão, por serem capazes de atingir temperaturas elevadas (entre 600 – 800 °C), fazem com que o mercúrio contido no bulbo seja completamente vaporizado, sendo o espectro de emissão definido essencialmente pela quantidade do metal contido no mesmo. Variações de temperatura podem levar a alargamento de bandas, bem como a alterações em suas respectivas intensidades relativas, daí a importância da caracterização do perfil de temperatura no foto-reator.

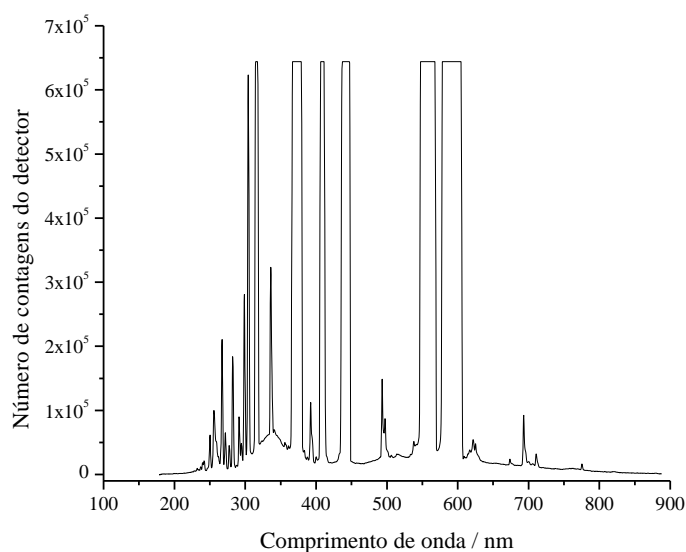


Figura 5.18 – Espectro de emissão da lâmpada de mercúrio empregada nos experimentos com o foto-reator. Registro do espectro com o equipamento já operando em regime de equilíbrio térmico.

5.2.2 – Degradação da ftalocianina de cobre através da reação de foto-Fenton

Assim como na abordagem para a alizarina, os estudos com ftalocianina empregaram o uso de monossegmentos para minimizar a dispersão dos reagentes de Fenton com a solução transportadora e para garantir a transferência quantitativa dos frascos de estoques para a câmara de diluição sem que houvesse um aumento significativo dos volumes transferidos.

Os espectros de absorção molecular para as soluções de ftalocianina em diferentes pH's, ajustadas apenas com HNO₃, encontram-se na Figura 5.19 e mostram que a 632 nm se encontra o comprimento de onda com a absortividade molar máxima na região visível do espectro, sendo este, portanto, o comprimento fixado para o monitoramento da degradação do composto. Considerando-se os três valores de pH estudados, existe uma relação linear entre absorbância e concentração de ftalocianina na faixa de 1,0 a 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para $\lambda = 632 \text{ nm}$.

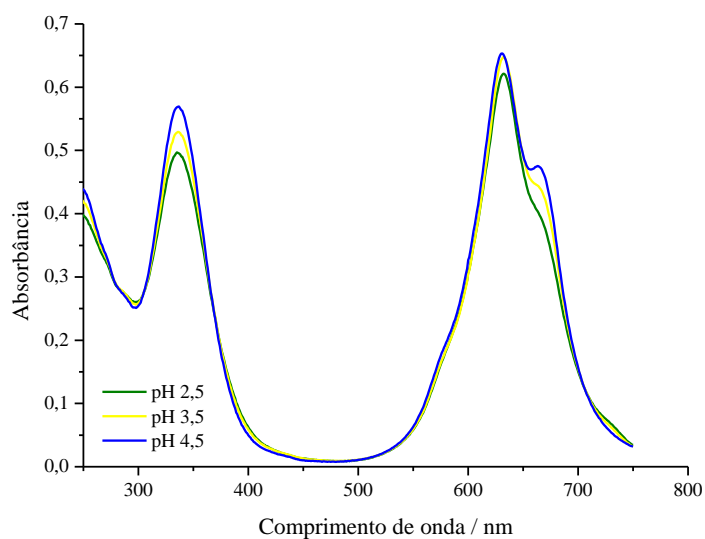


Figura 5.19 – Espectros de absorção molecular para o sal de ftalocianina de cobre. Abertura de fenda = 2 nm; concentração da ftalocianina = 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Os sinais analíticos foram considerados como os valores médios de absorbância registrados no vale entre os dois picos agudos gerados pelas bolhas de ar ao atravessarem o detector. As seguintes curvas analíticas foram estabelecidas (5.12 – 5.14):

$$\text{pH 2,5:} \quad y = (-5 \pm 3) \times 10^{-3} + (40,9 \pm 0,6) \times 10^{-3} c \quad R^2 = 0,9996 \quad (5.12)$$

$$\text{pH 3,5:} \quad y = (-0,2 \pm 1) \times 10^{-3} + (43,0 \pm 0,3) \times 10^{-3} c \quad R^2 = 0,9999 \quad (5.13)$$

$$\text{pH 4,5:} \quad y = (0,2 \pm 7) \times 10^{-3} + (43 \pm 1) \times 10^{-3} c \quad R^2 = 0,9985 \quad (5.14)$$

onde y = absorbância a 632 nm; c = concentração do sal de ftalocianina ($\mu\text{mol L}^{-1}$); R^2 = coeficiente de correlação quadrático ajustado, considerando $N = 6$ (número de pontos para cada curva analítica).

Durante a realização do experimento não foi observada a formação de precipitados e nem perda da coloração da solução entre a fase de mistura dos reagentes até a entrada do monossegmento no foto-reator. Graças ao baixo teor de ferro na mistura reacional e da velocidade com a qual os monossegmentos foram processados, não se observou o amarelamento das soluções finais e, conseqüentemente, não se tornou necessária a leitura de brancos de amostras para cada ensaio.

A Tabela 5.9 apresenta os dados complementares da Tabela 4.5, bem como todos os resultados obtidos para a construção da superfície de resposta determinada por um planejamento composto central, de faces centradas, para quatro fatores, contendo 16 pontos na região cúbica, 8 pontos axiais e cinco repetições no ponto central, resultando em um total de 29 ensaios. Os fatores e os níveis considerados foram: razão molar H_2O_2 :ftalocianina (de 1 a 7); razão molar H_2O_2 : $FeSO_4$ (de 10 a 20); pH (de 2,5 a 4,5) e o tempo de parada do monossegmento na região em “U” do tubo de quartzo no foto-reator em operação (de 0 a 30 segundos). As razões molares estabelecidas baseiam-se no valor fixo de 20 nmol do corante (a quantidade de matéria inicial da ftalocianina no monossegmento direcionado ao foto-reator).

A Tabela 5.10 aponta os coeficientes de regressão estimados do modelo quadrático, onde A = razão H_2O_2 : ftalocianina; B = pH e C = tempo. Todos os termos envolvendo o fator $FeSO_4$ não foram considerados estatisticamente significativos. A explicação deve-se à escolha dos níveis de concentração para este fator, que não foi grande o bastante (frente aos demais fatores considerados no estudo) para provocar uma mudança significativa na resposta. Para confirmação, tomou-se como referência as condições do ensaio #10 (melhor percentual de degradação com pH 2,5 e tempo de parada de 30 segundos), porém realizando ensaios com os reagentes separadamente. Constatou-se uma queda do sinal analítico de 9% para a solução contendo apenas H_2O_2 (7 H_2O_2 : 1 ftalocianina), 15% para a solução contendo apenas $FeSO_4$ (0,7 $FeSO_4$: 1 ftalocianina). Em resumo, o ferro faz parte do processo reacional mesmo isoladamente, pois favorece a geração de radicais hidroxila através da irradiação de UV sobre a solução acidificada.

Tabela 5.9 – Planejamento e resultados da primeira superfície de resposta para o sal de ftalocianina de cobre

Ensaio	H ₂ O ₂ :ftaloc.	H ₂ O ₂ :FeSO ₄	pH	tempo (s) ^(a)	SD ^(b)	FeSO ₄ ^(c)	H ₂ O ₂ ^(d)	% Remoção de Cor
1	1	10	2,5	0	435	25	40	91,2
2	7	10	2,5	0	45	175	280	93,6
3	1	20	2,5	0	448	13	40	93,0
4	7	20	2,5	0	133	88	280	94,0
5	1	10	4,5	0	435	25	40	56,8
6	7	10	4,5	0	45	175	280	57,3
7	1	20	4,5	0	448	13	40	50,6
8	7	20	4,5	0	133	88	280	59,3
9	1	10	2,5	30	435	25	40	96,2
10	7	10	2,5	30	45	175	280	97,1
11	1	20	2,5	30	448	13	40	96,0
12	7	20	2,5	30	133	88	280	96,5
13	1	10	4,5	30	435	25	40	57,3
14	7	10	4,5	30	45	175	280	63,7
15	1	20	4,5	30	448	13	40	57,6
16	7	20	4,5	30	133	88	280	64,8
17	1	15	3,5	15	443	17	40	86,7
18	7	15	3,5	15	103	117	280	91,1
19	4	10	3,5	15	240	100	160	89,6
20	4	20	3,5	15	290	50	160	90,4
21	4	15	2,5	15	273	67	160	96,0
22	4	15	4,5	15	273	67	160	58,1
23	4	15	3,5	0	273	67	160	87,9
24	4	15	3,5	30	273	67	160	91,6
25	4	15	3,5	15	273	67	160	90,0
26	4	15	3,5	15	273	67	160	90,1
27	4	15	3,5	15	273	67	160	90,2
28	4	15	3,5	15	273	67	160	90,2
29	4	15	3,5	15	273	67	160	90,1

^a Tempo de parada no foto-reator (segundos, Tabela 4.5, etapa 15)

^b Volume da solução de diluição (SD) injetado (μL, Tabela 4.5, etapa 4)

^c Volume de solução de FeSO₄ 80,0 μmol L⁻¹ injetado (μL, Tabela 4.5, etapa 7)

^d Volume de solução de H₂O₂ 500,0 μmol L⁻¹ injetado (μL, Tabela 4.5, etapa 9)

Tabela 5.10 – Coeficientes de regressão estimados para planejamento de superfície de resposta envolvendo ftalocianina

Termo ^(a)	Coefficiente	Erro padrão do coeficiente	Valor de p
Constante	-7,1824	5,63802	0,215
A	-0,7199	0,36277	0,059
B	72,6192	3,25451	0,000
C	0,1374	0,01887	0,000
B ²	-13,1924	0,45962	0,000
A.B	0,3750	0,10008	0,001

^(a) A = razão H₂O₂ : ftalocianina; B = pH e C = tempo.

Retornando ao processo de modelagem, outros termos também não significativos (partindo-se dos de maior para os de menor grau hierárquico) também foram sequencialmente excluídos até a obtenção do modelo proposto.

Os baixos valores de “p” para os termos quadráticos e de interação indicam curvatura na superfície de resposta. A superfície de resposta, propriamente dita, encontra-se na Figura 5.20. Considerando-se as faixas estudadas, é possível afirmar que a remoção de cor é fortemente influenciada pelo pH: a melhor região situa-se entre pH's 2,5 e 3,5. O tempo de parada no foto-reator apresenta pouca influência nos valores das respostas, implicando assim que a vazão no foto-reator poderia ser otimizada: maiores vazões (sem tempo de parada) poderiam reduzir ainda mais o tempo de análise por ensaio (frequência de amostragem).

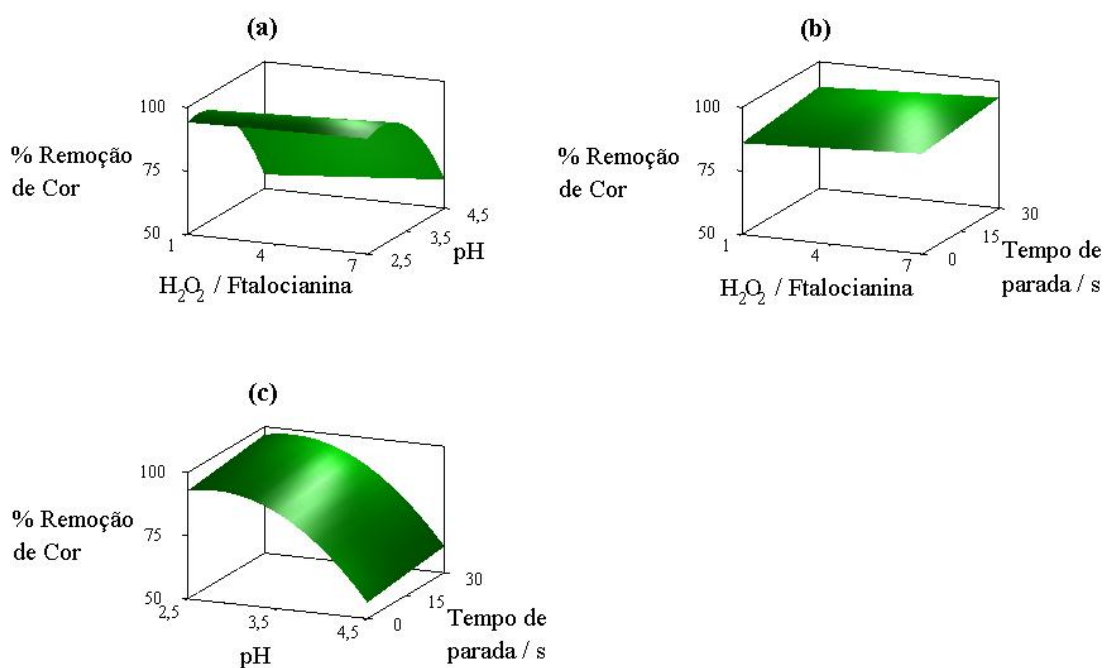


Figura 5.20 – Superfícies de resposta obtidas para o estudo de foto-degradação da ftalocianina de cobre. (a) par de fatores H_2O_2 / ftalocianina e pH; (b) par de fatores H_2O_2 / tempo de parada no foto-reator; (c) par de fatores pH e tempo de parada no foto-reator.

O modelo proposto apresenta um alto valor de R^2 (99,5%) e uma estimativa de desvio padrão do erro de 1,2. A Tabela 5.11 apresenta a análise de variância (ANOVA) do modelo. Através desta tabela, evidencia-se que não há problemas de falta de ajuste. Dois ensaios (#5 e #7), entretanto, apresentam resíduos elevados. A análise de resíduos encontra-se graficamente demonstrado na Figura 5.21; são justamente os dois pontos citados que causam a não-normalidade dos resíduos conforme verificado no gráfico de probabilidade normal (Figura 5.21A) e no histograma de resíduos (Figura 5.21C).

Tabela 5.11 – Análise de variância para o modelo da superfície de resposta para foto-degradação da ftalocianina de cobre

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática ajustada	Valor de F	Valor de p
Regressão	5	7322,41	7322,41	1015,34	0,000
Linear	3	6113,89	826,02	190,90	0,000
Quadrático	1	1188,27	1188,27	823,84	0,000
Interação	1	20,25	20,25	14,04	0,001
Erro residual	23	33,17	33,17		
Falta de ajuste	9	9,04	9,04	0,58	0,791
Erro puro	14	24,14	24,14		
Total	28	7355,59			

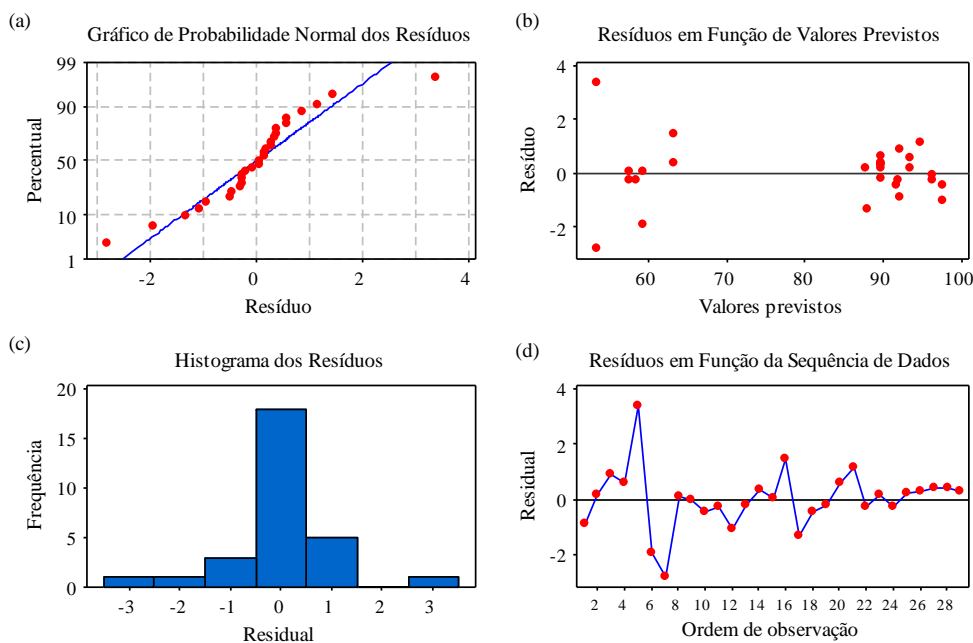


Figura 5.21 – Gráficos de resíduos para os ensaios do estudo de foto-degradação da ftalocianina de cobre.

Os desvios observados, em quaisquer casos, podem ser considerados pequenos conforme mostra a Figura 5.21B e situam-se na faixa de percentuais de remoção mais baixos, justamente a região indesejável da superfície de resposta; ainda nesta figura, não há evidência para se suspeitar de heteroscedasticidade das respostas; a Figura 5.21D mostra que os resíduos não se encontram correlacionados, reforçando assim o bom ajuste do modelo aos dados experimentais.

A Figura 5.22 agrupa todos os registros gráficos de cada um dos ensaios da superfície de resposta na mesma ordem que a apontada na Tabela 5.9, sendo os últimos cinco picos as repetições do ponto central.

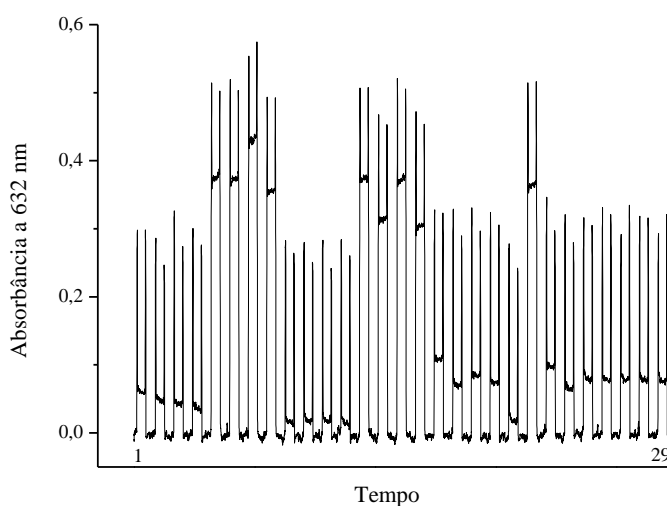


Figura 5.22 – Registro dos dados para todos os ensaios realizados para a confecção da superfície de resposta para ftalocianina. Observação: os registros não são contínuos de ensaio para ensaio. Cada pico apresenta uma “largura” de aproximadamente 31 s.

A Figura 5.23 ilustra a eficiência do processo foto- Fenton quando aplicado para a remoção de cor da solução de ftalocianina.



Figura 5.23 – Comparação entre solução do sal de ftalocianina de cobre $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ antes (à esquerda) e após (à direita) o processo de foto-degradação por foto-Fenton. Condições de foto-degradação conforme o ensaio número 10 da superfície de resposta.

5.2.3 – Comparativo entre a aplicação das reações de Fenton e foto-Fenton visando a mineralização de efluente da indústria de tintas

Logo após a adição de reagentes realizada pelo SIA, a solução tornou-se turva devido à formação de particulado branco e amorfo proveniente de material orgânico ao qual se supõe serem produtos de degradação parcial das resinas presentes na amostra que se tornaram insolúveis ao longo do processo. Este precipitado sedimenta facilmente se a agitação for suspensa em quaisquer frascos (A1 / A2).

A adição da solução inibidora de reação tornou o sobrenadante amarelo (experimentos no sistema foto-Fenton) ou vermelho-alaranjado (experimentos no sistema Fenton). A mudança de tonalidade está relacionada com o consumo de reagentes da solução inibidora, sendo o tom avermelhado indicativo de um maior consumo de iodeto (excesso de peróxido). Um volume considerável de gás (O_2) evoluiu de todos os frascos, reforçando a idéia do excesso de peróxido e sugerindo que o nível deste fator (razão $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{COT}$) pode ser posteriormente reduzido. O pequeno volume de reagentes adicionados pelo SIA em A1 e A2 não causou mudança significativa no pH

das amostras. A Tabela 5.12 resume todos os resultados obtidos com as reações de Fenton e foto-Fenton, bem como os volumes de reagentes transferidos para cada frasco (dados complementares da Tabela 4.6). Todas as diluições realizadas ao longo do processo foram consideradas para o cálculo do percentual de COT removido.

Para o POA H₂O₂ / UV, a radiação com comprimento de onda inferior a 300 nm provoca a quebra do peróxido em radicais hidroxila (Alfano et al., 2001). Um branco de amostra, contendo apenas H₂O₂ 10g L⁻¹ em pH 2,5 resultou em uma degradação do peróxido de somente 4% após 15 minutos de recirculação no foto-reator, uma boa indicação de que a maior parte do consumo do peróxido ocorreu via reação de foto-Fenton. A determinação do peróxido residual foi realizada conforme o trabalho de Oliveira et al. (2001). Resumidamente, o método proposto baseia-se na reação entre o íon vanadato e peróxido de hidrogênio em meio ácido (equação 5.15), levando a uma coloração vermelha, devido à formação do cátion peroxovanádio (V), o qual é monitorado a 446 nm:



A temperatura dentro do foto-reator (60 °C) também poderia promover a degradação do peróxido, mas graças ao processo de recirculação, o meio reacional não aqueceu o suficiente para promover a degradação em uma extensão considerável; a temperatura final no frasco de foto-Fenton foi inferior a 40 °C.

Novamente, partindo-se de um modelo quadrático completo e sequencialmente simplificando-o através da exclusão de termos hierarquicamente superiores, porém estatisticamente não significativos, obteve-se os modelos para as reações de Fenton e Foto-Fenton indicados na Tabela 5.13, onde A = pH, B = relação H₂O₂ / TOC e C = relação H₂O₂ / FeSO₄. Os dois modelos estabelecidos não mostram o fator “B” como estatisticamente significativo (valor de p maior que o nível α de 0,05), possivelmente

porque os níveis escolhidos estavam altos o suficiente para fazer com que o percentual de remoção de COT não fosse afetado com a mudança de níveis (excesso de H_2O_2).

Tabela 5.12 – Planejamento e resultados das superfícies de resposta para o efluente da indústria de tintas

Ensaio	pH	$\frac{H_2O_2}{COT}$	$\frac{H_2O_2}{FeSO_4}$	FeSO ₄ ^a	H ₂ O ₂ ^b	FD ^c	% remoção de COT	
							foto-Fenton	Fenton
1	2,5	10	30	194	233	1,412	75,78	39,91
2	3,5	10	30	194	233	1,412	72,05	38,71
3	2,5	20	30	389	467	1,595	78,77	44,96
4	3,5	20	30	389	467	1,595	67,06	35,56
5	2,5	10	50	117	233	1,379	79,35	44,22
6	3,5	10	50	117	233	1,379	51,10	33,32
7	2,5	20	50	233	467	1,529	73,73	43,44
8	3,5	20	50	233	467	1,529	59,45	34,42
9	2,5	15	40	219	350	1,472	68,79	42,39
10	3,5	15	40	219	350	1,472	63,14	35,69
11	3,0	10	40	146	233	1,391	63,83	36,34
12	3,0	20	40	292	467	1,554	67,86	35,82
13	3,0	15	30	292	350	1,504	70,94	39,29
14	3,0	15	50	175	350	1,454	66,47	38,02
15	3,0	15	40	219	350	1,472	68,68	39,34
16	3,0	15	40	219	350	1,472	68,97	40,16
17	3,0	15	40	219	350	1,472	68,56	39,81
18	3,0	15	40	219	350	1,472	70,40	38,76

^a Volume de solução de FeSO₄ 4 g L⁻¹ (μL) consumido por ciclo em cada frasco de reação (Tabela 4.6, etapa 5);

^b Volume de solução de H₂O₂ 100 g L⁻¹ (μL) consumido por ciclo em cada frasco de reação (Tabela 4.6, etapa 16);

^c FD = Fator de diluição empregado para o cálculo dos valores de COT residuais.

Otimizações posteriores exigiram a redução da concentração de peróxido. O modelo para a reação de foto-Fenton consiste de dois termos lineares (A e C) e um termo de interação, podendo este efeito (AC) ser visto como uma interação sinérgica entre os dois fatores isolados. Assim, a aplicação do método clássico de otimização univariado dificilmente poderia levar aos mesmos resultados aqui obtidos no processo foto-Fenton. A Figura 5.24 mostra a superfície de resposta obtida para o processo foto-Fenton.

Tabela 5.13 – Coeficientes de regressão estimados para o planejamento de superfície de resposta envolvendo o efluente da indústria de tintas

Termo ^(a)	Coeficiente ± Erro padrão do coeficiente		Valor de probabilidade (p)	
	foto-Fenton	Fenton	foto-Fenton	Fenton
Constante	39,3092 ± 28,9752	61,230 ± 3,467	0,196	0,000
A	14,3660 ± 9,5544	-7,444 ± 1,147	0,155	0,000
C	1,6867 ± 0,7070	-	0,032	-
AC	-0,6772 ± 0,2331	-	0,012	-

^(a) A = pH, B = relação H₂O₂ / TOC (não considerado nos modelos) e C = relação H₂O₂ / FeSO₄.

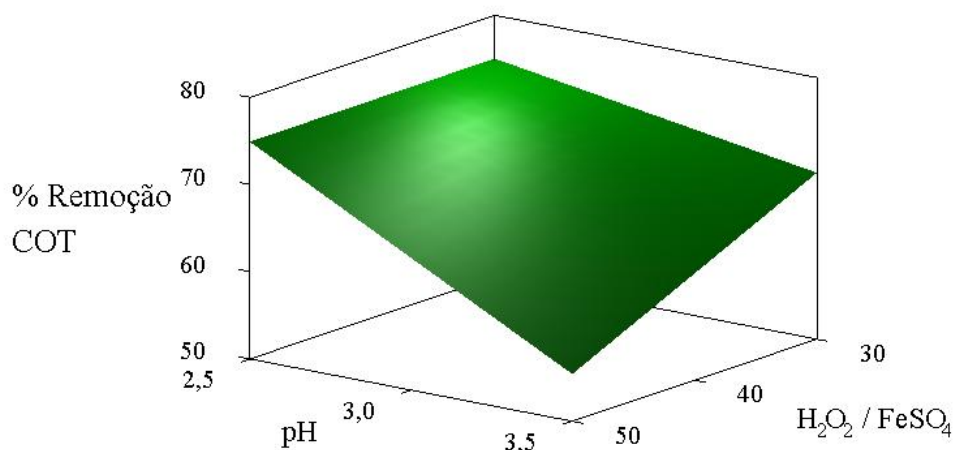


Figura 5.24 – Superfície de resposta obtida para o estudo de foto-mineralização do efluente da indústria de tintas.

A reação de Fenton, entretanto, mostrou que somente o fator pH é estatisticamente significativo dentro dos limites estabelecidos; assim, a superfície de resposta para a reação de Fenton resume-se a uma reta. Esta observação pode ser explicada pelo completo esgotamento de Fe(II) ou por tempo de reação insuficiente. Otimizações posteriores exigiriam o aumento proporcional do Fe(II) disponível no meio reacional através da redução de H₂O₂, para que os novos níveis do termo “C” fossem menores que os originalmente estabelecidos.

A adequação dos modelos estabelecidos foi avaliada novamente pela análise de variância indicada nas Tabelas 5.14 e 5.15 para os processos foto-Fenton e Fenton, respectivamente.

Tabela 5.14 – Análise de variância para o modelo da superfície de resposta para foto-mineralização do efluente da indústria de tintas

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática ajustada	Valor de F	Valor de p
Regressão	3	615,51	205,17	18,88	0,000
Linear	2	523,78	81,71	7,52	0,006
Interação	1	91,73	91,73	8,44	0,012
Erro residual	14	152,14	10,87		
Falta de ajuste	5	59,70	11,94	1,16	0,397
Erro puro	9	92,44	10,27		
Total	17	767,65			

Tabela 5.15 – Análise de variância para o modelo da superfície de resposta para a mineralização do efluente da indústria de tintas

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática ajustada	Valor de F	Valor de p
Regressão	1	138,533	138,533	42,14	0,000
Linear	1	138,533	138,533	42,14	0,000
Erro residual	16	52,603	3,288		
Falta de ajuste	1	2,985	2,985	0,90	0,357
Erro puro	15	49,618	3,308		
Total	17	191,136			

Os resíduos para cada modelo podem ser atribuídos ao erro puro, pois não há evidência de que haja falta de ajuste nos modelos. O teste de Anderson-Darling (Anderson e Darling, 1952) indica que os resíduos possuem distribuição normal, o que serve como evidência adicional de que não há problemas mais sérios no ajuste do modelo aos dados experimentais (cálculos do Minitab não mostrados aqui). O modelo para foto-Fenton possui um R^2_{ajustado} de 75,9%, com um resíduo relativamente alto para o ensaio #9, enquanto que para o processo Fenton o modelo apresentou um R^2_{ajustado} de

70,8% e um resíduo relativamente alto para o ensaio #2. Os gráficos de resíduos para os dois processos se encontram nas Figuras 5.25 e 5.26.

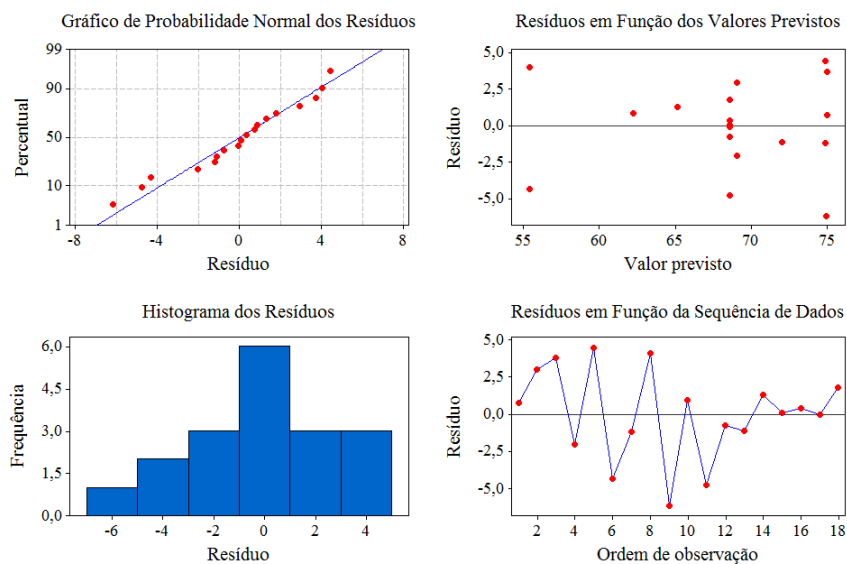


Figura 5.25 – Gráficos de resíduos para a superfície de resposta envolvendo o processo foto-Fenton para a mineralização de efluente.

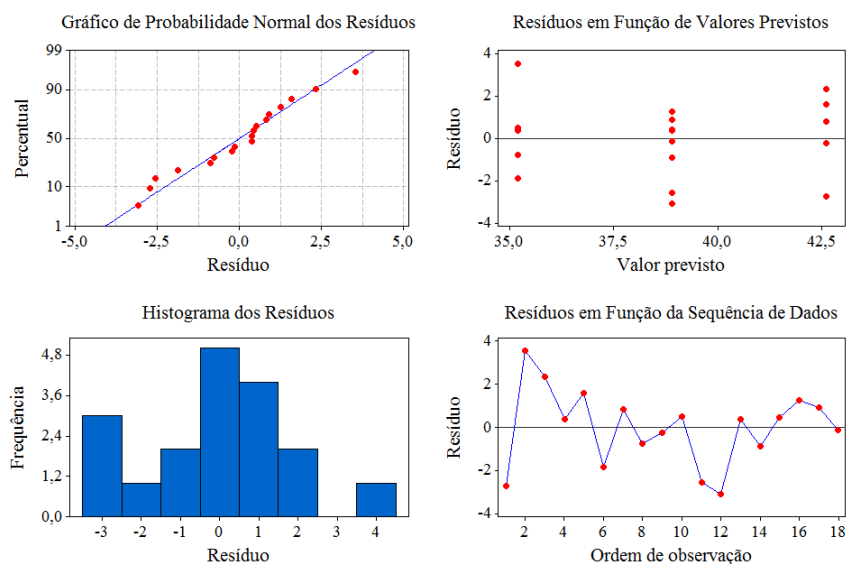


Figura 5.26 – Gráficos de resíduos para a superfície de resposta envolvendo o processo Fenton para a mineralização de efluente.

O melhor percentual de remoção de COT (79%) foi obtido com a reação de foto-Fenton nas condições do ensaio #5, a saber: $H_2O_2 / COT = 10$, $H_2O_2 / FeSO_4 = 50$, $pH = 2,5$. O melhor resultado para a reação de Fenton “clássica” apresentou uma redução de COT de apenas 45%, nas condições $H_2O_2 / COT = 20$; $H_2O_2 / FeSO_4 = 30$ e $pH = 2,5$ (ensaio #3).

O peróxido residual determinado pelo método de Oliveira et al (2001) para o ensaio #5 indica que menos de 10% do reagente original encontrava-se disponível em solução (mais precisamente, 8,6 % para Fenton e 6,5 % para foto-Fenton) o que sugere que o tempo fixado em 15 minutos foi suficiente para permitir que a reação prosseguisse quase até o fim, mas sem que houvesse falta de reagente. O fator “tempo”, entretanto, deve ser considerado para eventuais otimizações futuras não apenas para permitir avaliar a variação do COT (estudo cinético, tal qual o realizado com a alizarina), mas também para estabelecer a melhor relação custo / tempo para as condições de tratamento do efluente.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A associação da Análise por Injeção Sequencial com a Metodologia de Superfície de Resposta mostrou-se como uma abordagem valiosa para a otimização de Processos Oxidativos Avançados, mais especificamente para os processos Fenton e foto-Fenton. O grande número de ensaios normalmente necessários para a construção de superfícies completas foi executado automaticamente pelo SIA nas etapas de adição de reagentes e monitoramento de cor nos estudos envolvendo alizarina e ftalocianina sem que houvesse a necessidade de interferência humana. Os procedimentos desenvolvidos também apresentam aplicabilidade em estudos de cinética de reação, uma vez que é possível variar as concentrações iniciais dos reagentes e monitorar subsequencialmente o progresso da reação. A aplicabilidade dos modelos de predição derivados para as reações de Fenton e foto-Fenton levaram a resultados que provavelmente não poderiam ser atingidos apenas pelo método de otimização univariado, dada a quantidade de fatores de interação observados. Uma nova vertente de trabalho incluiria também aproveitar a capacidade do SIA em realizar sistematicamente um grande número de ensaios para o desenvolvimento de redes neurais que, por sua vez, seriam alternativas matemáticas aos estudos e caracterização de Processos Oxidativos Avançados.

O foto-reator desenvolvido demonstrou-se conveniente para o estudo da fotodegradação da ftalocianina e da mineralização do efluente da indústria de tintas. Um passo adicional incluiria a determinação do fluxo fotônico no reator através de ensaios de actinometria química empregando-se o ferrioxalato de potássio (Parker, 1953; Montalti et al., 2006), sendo esta informação importante para o escalonamento do processo estabelecido em bancada para sistemas de tratamento-piloto, ou até mesmo de larga escala. O foto-reator, em si, também surge como uma alternativa aos digestores comerciais para abertura de amostras por apresentar um baixo custo de confecção (US\$ 300, cerca de R\$ 550). Um trabalho deste tipo já foi sugerido para um sistema FIA por Cavicchioli (2002).

Apresentando um valor de remoção de COT de 79% em um período de tempo relativamente curto (15 minutos), a reação de foto-Fenton surge como uma alternativa promissora de tratamento de efluentes da indústria de tintas. Apesar de não-desejável (pois gera uma carga orgânica que ainda demandará tratamentos adicionais) a formação de sólidos durante o período de reação sugere que os POA's estudados poderiam ser incorporados a sistemas de separação de fase sólida, o que reduziriam os custos de tratamento da fase líquida (Giroto et al., 2008). Tendo-se em mente que as eficiências de tratamento podem variar conforme o grau de contaminação e origem do efluente (Arslan-Alaton et al., 2009), o SIA demonstrou-se mais do que uma ferramenta de monitoramento, tornando-se uma peça fundamental para a otimização de processos, quaisquer que sejam as origens do efluente. Perspectivas voltadas ao tratamento de efluentes da indústria de tintas envolveriam:

- O emprego do SIA para a comparação de diferentes formas de ferro para a reação de foto-Fenton, tal qual o realizado por Nogueira et al. (2005); o uso de ferrioxalato, por exemplo, poderia ser uma alternativa por apresentar, comparativamente ao Fe(II) hidratado, um rendimento quântico maior e maior aproveitamento da radiação visível, aumentando assim a eficiência do processo e reduzindo o custo operacional ao se empregar o sol como fonte de radiação (Fenton-solar);

- O emprego do SIA para a otimização simultânea de múltiplas respostas. É possível ampliar o leque de respostas na busca de uma solução que represente o melhor compromisso entre todos os parâmetros passíveis de avaliação, tais como COT, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).

- A análise e estudo da toxicidade dos subprodutos de reação, garantindo assim que o efluente, mesmo não atingindo uma remoção total de carga orgânica, não venha a representar um risco ambiental maior do que apresentaria em sua composição original.

- A exploração da Cromatografia por Injeção Sequencial (Huclová et al., 2003) para obtenção de informações sobre os mecanismos de degradação / mineralização através da determinação on-line e em tempo real de compostos intermediários e finais resultantes das reações de Fenton ou foto-Fenton.

7. REFERÊNCIAS

- Abate, G.; dos Santos, L. B. O.; Colombo, S. M.; Masini, J. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 491.
- ABRAFATI (Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas), 2010. Página da Internet em http://www.abrafati.com.br/bn_conteudo_secao.asp?opr=94 , acesso em 03/Abril/2010.
- Ahmad, R.; Begum, S.; Zhang, C. C.; Karanfil, T.; Genceli, E. A.; Yadav, A.; Ahmed, S.; *Water Environ. Res.* **2005**, *77*, 982.
- Alfano, O. M.; Brandi, R. J.; Cassano A. E.; *Chem. Eng. J.* **2001**, *82*, 209.
- Alhadef, E. M.; Salgado, A. M.; Cos, O.; Pereira Jr, N.; Valdman, B.; Valero, F.; *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2007**, *137*, 17.
- Alhadef, E. M.; Salgado, A. M.; Cós, O., Pereira Jr., N.; Valero, F.; Valdman, B.; *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2008**, *146*, 129.
- Alonso, J.; Bartroli, J.; del Vale, M.; Escalada, M.; Barber, R.; *Anal. Chim. Acta* **1987**, *199*, 191.
- Amorim, C. G.; Araújo, A. N.; Montenegro, M. C. B. S. M.; Silva, V. L.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2008**, *48*, 1064.
- Anderson, T. W.; Darling D. A.; *Ann. Math. Statist.* **1952**, *23*, 193.
- Araújo, A. N.; Lima, J.L.F.C.; Saraiva, M.L.M.F.S.; Zagatto, E. A. G.; *Am. J. Enol. Vitic.* **1997**, *48*, 428.
- Araújo, A. N.; Costa, R. C. C.; Lima, J. L. F. C.; Reis, B. F.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *358*, 111.

- Araujo, P. W.; Brereton, R. G.; *Trends Anal. Chem.* **1996A**, 15, 26.
- Araujo, P. W.; Brereton, R. G.; *Trends Anal. Chem.* **1996B**, 15, 63.
- Araujo, P. W.; Brereton, R. G.; *Trends Anal. Chem.* **1996C**, 15, 156.
- Arslan-Alaton, I.; Tureli, G.; Olmez-Hanci, T.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2009**, 202, 142.
- Atkins, P. W.; *Physical Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press: Oxford, 1994, cap. 25.
- Azbar, N.; Yonar, T.; Kestioglu, K.; *Chemosphere* **2004**, 55, 35.
- Baldrian, P.; Merhautová, V.; Gabriel, J.; Nerud, F.; Stopka, P.; Hrubý, M.; Beneš, M. J.; *Appl. Catal., B* **2006**, 66, 258.
- Barb, W. G.; Baxendale, J. H.; George, P.; Hargrave, K. R.; *Nature* **1949**, 163, 692.
- Barb, W. G.; Baxendale, J. H.; George, P.; Hargrave, K. R.; *Trans. Faraday Soc.* **1951A** 47, 462.
- Barb, W. G.; Baxendale, J. H.; George, P.; Hargrave, K. R.; *Trans. Faraday Soc.* **1951B**, 47, 591.
- Bauer R.; Waldner, G.; Fallmann, H.; Hager, S.; Klare, M.; Krutzler, T.; Malato, S.; Maletzky, P.; *Catal. Today* **1999**, 53, 131.
- Benatti, C. T.; Tavares, C. R. G.; Guedes, T. A.; *J. Environ. Manage.* **2006**, 80, 66.
- Bezerra, M. A.; Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; Villar, L. S.; Escalera, L. A.; *Talanta* **2008**, 76, 965.
- Box, G. E. P.; Behnken, D. W.; *Technometrics* **1960**, 2, 455.
- Box, G. E. P.; Wilson, K. B.; *J. R. Statist. Soc. Ser. B* **1951**, 13, 1.
- Brereton, R. G.; *Analyst* **1987**, 112, 1635.

- Carneiro, J. M. T.; Honorato, R. S.; Zagatto, E. A. G; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, 368, 496.
- Cavicchioli, A.; Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2002.
- Cavicchioli, A.; Gutz, I. G. R.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, 445, 127.
- Cavicchioli, A.; Gutz, I. G. R.; *Quim. Nova*, **2003**, 26, 913.
- Chandler, D. P.; Brockman, F. J.; *Trends Anal. Chem.*, **2000**, 19, 314.
- Costa, R. C. C.; Almeida, A. A.; Araújo, A. N.; Silva, V. L.; *At. Spectrosc.* **2002**, 23, 17.
- Costa, R. C. C.; Araújo, A. N.; Montenegro, M. C. B. S. M.; Pimentel, M. F.; Silva, V. L.; *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* **2003**, 48, 320.
- CRC; *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th ed., CRC Press Inc.: Cleveland, 1975.
- da Silva, C. L.; Masini, J. C.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, 367, 284.
- da Silva, J. E.; Pimentel, M. F.; da Silva, V. L.; Montenegro, M. C. B. S. M.; Araújo, A. N.; *Anal. Chim. Acta* **2004A**, 506, 197.
- da Silva, M. J.; dos Anjos, E. V.; Honorato, R. S.; Pimentel, M. F.; Paim, A. P. S.; *Anal. Chim. Acta* **2008**, 629, 98.
- da Silva, M. R. A.; de Oliveira, M. C.; Nogueira, R. F. P.; *Ecl. Quím.* **2004B**, 29, 19.
- de Oliveira, F. S.; Korn, M.; *Talanta* **2006**, 68, 992.
- de Oliveira, F. S.; Leite, B. C. O.; de Andrade, M. V. A. S.; Korn, M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16, 87.
- de Oliveira, I. S.; Viana, L.; Verona, C.; Fallavena, V. L. V.; Azevedo, C. M. N.; Pires, M.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 146, 564.
- de Oliveira, P. C. C.; Gouveia, V. J. P.; Masini, J. C.; *Quim. Nova*, **2001**, 24, 399.

- Dias, A. C. B.; Carneiro, J. M. T.; Grassi, V.; Zagatto, E. A. G.; *Anal. Chim. Acta* **2004**, *514*, 253.
- Doehlert, D. H.; *Appl. Statist.* **1970**, *19*, 231.
- dos Reis, B. F.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 51.
- dos Santos, A. C. V., Masini, J. C.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *385*, 1538.
- dos Santos, A. C. V.; Masini, J. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009A**, *20*, 1800.
- dos Santos, A. C. V.; Masini, J. C.; *Microchem. J.* **2009B**, *93*, 110.
- dos Santos, A. C. V.; Masini, J. C.; *Talanta* **2009C**, *77*, 1081.
- dos Santos, L. B. O.; Abate, G.; Masini, J. C.; *Talanta* **2005A**, *68*, 165.
- dos Santos, L. B. O.; Infante, C. M. C.; Masini, J. C.; *J. Sep. Sci.* **2009**, *32*, 494.
- dos Santos, L. B. O.; Masini, J. C.; *Anal. Chim. Acta* **2008**, *606*, 209.
- dos Santos, L. B. O.; Masini, J. C.; *Talanta* **2007**, *72*, 1023.
- dos Santos, L. B. O.; Silva, M. S. P.; Masini, J. C.; *Anal. Chim. Acta* **2005B**, *528*, 21.
- Fazenda J. M. R; Diniz, F. D. em *Tintas e Vernizes – Ciência e Tecnologia*, 2^a ed.; Fazenda, J. M. R., Coordenador; ABRAFATI: Brasil, 1995, vol. 1, cap. 1.
- Fenton, H. J. H.; *J. Chem. Soc.* **1894**, *65*, 899.
- Fernandes, R. N.; Sales, M. G. F.; Reis, B. F.; Zagatto, E. A. G.; Araújo, A. N.; Montenegro, M. C. B. S. M.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2001**, *25*, 713.
- Ferreira, M. M. C.; Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L. O.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 724.

- Ferreira, S. L. C.; Bruns, R. E.; Ferreira, H. S.; Matos, G. D.; David, J. M.; Brandão, G. C.; da Silva, E. G. P.; Portugal, L. A.; dos Reis, P. S.; Souza, A. S.; dos Santos, W. N. L.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, *597*, 179.
- Ferreira, S. L. C.; dos Santos, W. N. L.; Quintella, C. M.; Neto, B. B.; Bosque-Sendra, J. M.; *Talanta* **2004**, *63*, 1061.
- Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Kubota, L. T.; Durán, N.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 504.
- Freund, R. J.; Wilson, W. J.; *Statistical Methods*, 2nd ed., Academic Press: Massachusetts, 2003.
- Galhardo, C. X.; Masini, J. C.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, *417*, 191.
- Galhardo, C. X.; Masini, J. C.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, *438*, 39.
- Giroto, J. A.; Teixeira, A. C. S. C.; Nascimento, C. A. O.; Guardani, R.; *Chem. Eng. Process.* **2008**, *47*, 2361.
- Glaze, W. H.; *Environ. Sci. Technol.* **1987**, *21*, 224.
- Glaze, W. H.; Kang, J.-W.; Chapin, D. H.; *Ozone Sci. Eng.* **1987**, *9*, 335.
- Grassi, V.; Dias, A. C. B.; Zagatto, E. A. G.; *Talanta* **2004**, *64*, 1114.
- Gübeli, T.; Christian, G. D.; Ruzicka, J.; *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 2407.
- Haber, F.; Weiss, J.; *Proc. Roy. Soc. A* **1934**, *134*, 332.
- Hanrahan, G.; Lu, K.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2006**, *36*, 141.
- Huang, C. P.; Dong, C.; Tang, Z.; *Waste Manage.* **1993**, *13*, 361.
- Huclová, J.; Šatínský, D.; Karlíček, R.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, *494*, 133.
- Infante, C. M. C.; Masini, J. C.; *Spectrosc. Lett.* **2007**, *40*, 3.
- Iqbal, M. J.; Ashiq, M. N.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *B139*, 57.

- Kavitha, V.; Palanivelu, K.; *Chemosphere* **2004**, *55*, 1235.
- Kume, H.; *Statistical Methods for Quality Improvement*, AOTS: Japão, 1991.
- Kurt, U.; Avsar, Y.; Gonullu, M. T.; *Chemosphere* **2006**, *64*, 1536.
- Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M.; *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 671.
- Lemos, V. A.; Baliza, P. X.; de Carvalho, A. L.; Oliveira, R. V.; Teixeira, L. S. G.; Bezerra, M. A.; *Talanta* **2008**, *77*, 388.
- Lenehan C. E.; Barnett, N. W.; Lewis, S. W.; *Analyst* **2002**, *127*, 997.
- Luca, G. C.; Reis, B. F.; Zagatto, E. A. G.; Conceição, M.; Montenegro, B. S. M.; Araújo, A. N.; Lima, J. L. F. C.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *366*, 193.
- Masini, J. C.; Baxter, P.J.; Detwiler, K. R.; Christian, G. D.; *Analyst* **1995**, *120*, 1583.
- Masini, J. C.; *Quim. Nova*, **2008**, *31*, 704.
- Masini, J. C.; Rigobello-Masini, M.; Salatino, A.; Aidar, E.; *Latin Am. Appl. Res.* **2001**, *31*, 463.
- Minitab Inc.; *MINITAB Statistical Software*, versão 14 para Windows, State College: Pennsylvania, 2003, tutorial eletrônico.
- Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T.; *Handbook of Photochemistry*, 3rd ed., 2006, CRC Press: Florida, chapter 12.
- Morte, E. S. B.; Korn, M. G. A.; Saraiva, M. L. M. F. S.; Lima, J. L. F. C.; Pinto, P. C. A. G.; *Talanta* **2009**, *79*, 1100.
- Myers, R. H.; Montgomery, D. C.; Vining, G. G.; Borror, C. M.; Kowalsky, S. M.; *J. Qual. Technol.* **2004**, *36*, 53.
- Neira, J. Y.; Reyes, N.; Nóbrega, J. A.; *Lab. Robot. Autom.* **2000**, *12*, 246.

- Neto, B. B.; Scarminio, I. E.; Bruns, R. E.; *Como Fazer Experimentos – Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*, 2ª ed., Editora da UNICAMP: Campinas, 2003.
- Neto, B. B.; Scarminio, I. E.; Bruns, R. E.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 1401.
- Neyens, E.; Baeyens, J.; *J. Hazard. Mater.* **2003**, B98, 33.
- Nogueira, K. R. B.; Teixeira, A. C. S. C.; Nascimento, C. A. O.; Guardani, R.; *Braz. J. Chem. Eng.* **2008**, 25, 671.
- Nogueira, R. F. P.; Silva, M. R. A.; Trovó, A. G.; *Sol. Energy* **2005**, 79, 384.
- Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; da Silva, M. R. A.; Villa, R. D.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 400.
- Oliveira, C. C.; Sartini, R. P.; Zagatto, E. A. G.; *Anal. Chim. Acta* **2000A**, 413, 41.
- Oliveira, C. C.; Zagatto, E. A. G.; Araújo, A. N.; Lima, J. L. F.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, 371, 57.
- Oliveira, C. C.; Zagatto, E. A. G.; Ruzicka, J.; Christian, G. D.; *Anal. Lett.* **2000B**, 33, 929.
- Oliveira, H. M.; Segundo, M. A.; Lima, J. L. F. C.; Grassi, V.; Zagatto, E. A. G.; *J. Agric. Food Chem.* **2006**, 54, 4136.
- Oliveira, M. C.; Pupo Nogueira, R. F.; Gomes Neto, J. A.; Jardim, W. F.; Rohwedder, J. J. R.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 188.
- Oliveira, P. C. C.; Masini, J. C.; *Anal. Lett.* **2001**, 34, 389.
- Oliveira, P. C. C.; Masini, J. C.; *Analyst* **1998**, 123, 2085.
- Ormad, M. P.; Mosteo, R.; Ibarz, C.; Ovelleiro, J. L.; *Appl. Catal., B* **2006**, 66, 58.
- Parker, C. A.; *Proc. R. Soc. Lond. A* **1953**, 220, 104.

- Pasquini, C.; de Oliveira, W. A.; *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 2575.
- Passos, M. L. C.; Saraiva, M. L. M. F. S.; Lima, J. L. F. C.; Korn, M. G. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 563.
- Pignatello, J. J.; Oliveros, E.; MacKay, A.; *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2006**, *36*, 1.
- Pimenta, A. M.; Araújo, A. N.; Montenegro, M. C. B. S. M.; Pasquini, C.; Rohwedder, J. J. R.; Raimundo Jr, I. M.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2004**, *36*, 49.
- Plackett, R. L.; Burman, J. P.; *Biometrika* **1946**, *33*, 305.
- Prousek, J.; Palacková, E.; Priesolová, S.; Marková, L; Alevová, A.; *Sep. Sci. Technol.* **2007**, *42*, 1505.
- Reis, B. F.; Giné, M. F.; Zagatto, E. A. G.; Lima, J. L. F. C.; Lapa, R. A.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *293*, 129.
- Reis, B. F.; Morales-Rubio, A.; de la Guardia, M.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *392*, 265.
- Rigobello-Masini, M.; Penteado, J. C. P.; Liria, C. W.; Miranda, M. T. M.; Masini, J. C.; *Anal. Chim. Acta* **2008**, *628*, 123.
- Ruzicka, J.; *Analyst* **2000**, *125*, 1053.
- Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Anal. Chim. Acta* **1975**, *78*, 145.
- Ruzicka, J.; Marshall, G. D.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, *237*, 329.
- Ruzicka J.; Scampavia, L.; *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 257A.
- Santos, E.; Montenegro, M. C. B. S. M.; Couto, C.; Araújo, A. N.; Pimentel, M. F.; da Silva, V. L.; *Talanta* **2004A**, *63*, 721.
- Santos, E. M. G.; Couto, C. M. C. M.; Araújo, A. N.; Montenegro, M. C. B. S. M.; Reis, B. F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004B**, *15*, 701.

- Sartini, R. P.; Oliveira, C. C.; *Anal. Sci.* **2002**, *18*, 675.
- Sartini, R. P.; Vidotti, E. C.; Oliveira, C. C.; *Anal. Sci.* **2003**, *19*, 1653.
- Shreve, R. N.; Brink Jr., J. A.; *Indústria de Processos Químicos*, 4^a ed., Editora Guanabara Koogan S.A.: Rio de Janeiro, 1977, cap. 24.
- Silva, F. V.; Nogueira, A. R. A.; Souza, G. B.; Cruz, G. M.; *Anal. Sci.* **2000A**, *16*, 361.
- Silva, F. V.; Nogueira, A. R. A.; Souza, G. B.; Reis, B. F.; Araújo, A. N.; Montenegro, M. C. M. B. S.; Lima, J. L. F. C.; *Talanta* **2000B**, *53*, 331.
- Silva, F. V.; Souza, G. B.; Ferraz, L. F. M.; Nogueira, A. R. A.; *Food Chem.* **1999**, *67*, 317.
- Silva, F. V.; Souza, G. B.; Nogueira, A. R. A.; *Anal. Lett.* **2001A**, *34*, 1377.
- Silva, M. S. P.; da Silva, I. S.; Abate, G.; Masini, J. C.; *Talanta* **2001B**, *53*, 843.
- Silva, M. S. P.; Galhardo, C. X.; Masini, J. C.; *Talanta* **2003**, *60*, 45.
- Silva, M. S. P.; Masini, J. C.; *Anal. Chim. Acta* **2002**, *466*, 345.
- Silva, M. S. P.; Masini, J. C.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 545.
- Skeggs Jr., L. T.; *Am. J. Clin. Pathol.* **1957**, *28*, 311.
- Standard Methods; *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed.; Clescerl, L. S.; Greenberg, A. E.; Eaton, A. D., Editors; American Public Health Association: Washington, 2003.
- Stewart, J. W. B.; Ruzicka, J.; Bergamin Filho, H.; Zagatto, E. A. G.; *Anal. Chim. Acta* **1976**, *81*, 371.
- Suárez, C. A.; Araújo, G. C. L.; Giné, M. F.; Kakazu, M. H.; Sarkis, J. E. S.; *Spectrosc. Lett.* **2009**, *42*, 376.
- Sun, Y.; Pignatello, J. J.; *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 304.

- Tarley, C. R. T.; Silveira, G.; dos Santos, W. N. L.; Matos, G. D.; da Silva, E. G. P.; Bezerra, M. A.; Miró, M.; Ferreira, S. L. C.; *Microchem. J.* **2009**, *92*, 58.
- Teófilo, R. F.; Ferreira, M. M. C.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 338.
- Torrades, F.; García-Hortal; J. A.; Núñez, L.; *Color. Technol.* **2008**, *124*, 370.
- Vandeginste, B. G. M.; *Top. Curr. Chem.* **1987**, *141*, 1.
- Vidotti, E. C.; Almeida, V. C.; Oliveira, C. C.; *Talanta* **2004**, *64*, 993.
- Vieira, J. A.; Raimundo Jr., I. M.; Reis, B. F.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, *438*, 75.
- Vieira, J. A.; Raimundo Jr., I. M.; Reis, B. F.; Montenegro M. C. B. S. M.; Araújo, A. N.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 259.
- Vieira, J. A.; Raimundo Jr., I. M.; Reis, B. F.; Zagatto, E. A. G.; Lima, J. L. F. C.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *366*, 257.
- Vieira, J. A.; Raimundo Jr., I. M.; Rohwedder, J. J. R.; Reis, B. F.; *Microchem. J.* **2006**, *82*, 56.
- Walling, C.; *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 125.
- Wikipedia, 2010. Página da Internet em http://en.wikipedia.org/wiki/Fenton's_reagent, acesso em 02/Abril/2010.

8. CURRICULUM VITAE

NOME **Allan Cezar Vieira dos Santos**

NASCIMENTO **São Paulo, 14 de julho de 1978**

OCUPAÇÃO

Químico Formulador de tintas automotivas na DuPont do Brasil S.A.

FORMAÇÃO

Mestrado

Universidade de São Paulo – Instituto de Química. Campus São Paulo (SP)

Orientador: Prof. Dr. Jorge Cesar Masini

Título da Dissertação: Uso de técnicas eletroanalíticas em fluxo no estudo da adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em vermiculita visando tratamento alternativo para efluentes da indústria de tintas.

Graduação

Universidade de São Paulo – Instituto de Química. Campus São Paulo (SP)

Curso de Química: Bacharelado com atribuições tecnológicas (“opção industrial”)

Segundo grau: Curso Técnico em Química

E.E.P.S.G. “Dr. Felício Laurito” – Ribeirão Pires (SP).

MENÇÕES HONROSAS

Prêmio Lavoisier: entregue pelo Conselho Regional de Química (IV Região), em reconhecimento ao melhor aluno do Curso de Química Industrial do Instituto de Química da USP no período de 1997 a 2000.

Láurea de Excelência Acadêmica: entregue pelo Prof. Dr. Jacques Marcovitch (Reitor da Universidade de São Paulo em 2001), em reconhecimento ao melhor aluno do Curso de Química Industrial da USP no período de 1997 a 2000.

RESUMO DE ATIVIDADES PROFISSIONAIS

Químico de Desenvolvimento Sênior

DuPont do Brasil S.A. – Laboratório de Desenvolvimento de Tintas Automotivas.

Atuando na empresa desde 09/04/2001.

Atribuições: desenvolvimento de formulações de tintas automotivas. Avaliação e caracterização de problemas existentes em linhas de pinturas automotivas originais, bem como auxílio no desenvolvimento de novos produtos. Melhorias no alinhamento (fábrica - cliente) de cor de tintas automotivas através de metodologia Seis Sigma. Auditor líder (interno) em normas ISO/TS 16949:2002 e ISO 14001, participando de projetos de melhorias na gestão da Qualidade e de prevenção à poluição.

Estágio Química Industrial

Cia Ultragas S/A – Laboratório de Análise de Gases. Período: 02/2000 a 12/2000.

Atribuições: desenvolvimento e aperfeiçoamento de metodologias para a determinação qualitativa e quantitativa por cromatografia gasosa de gás liquefeito de petróleo e de misturas propano-butano.

Participação em Pesquisa Científica

Instituto de Química (USP – Campus SP). Período: 12/1998 a 12/1999.

Tema do projeto: “Interações entre Vesículas Fosfolipídicas e Filmes Poliméricos Obtidos a Partir de Látex Amidina”. Pesquisa realizada no Instituto de Química da USP no período de dez/1998 a dez/1999 sob a orientação da Profa. Dra. Ana Maria C. Ribeiro e Profa. Dra. Denise F. Siqueira Petri, contando com apoio financeiro do CNPq.

Estágio Técnico em Química

Petrobrás S/A - Refinaria de Capuava. Período: 05/1996 a 11/1996.

Atribuições: aprendizado de técnicas cromatográficas, análises de caracterização de efluentes industriais (tratamento de água); análises de caracterização de petróleo, gasolina e óleo diesel segundo normas ASTM; análises ambientais de poluentes atmosféricos e do solo.

PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

Allan C.V. dos Santos e Jorge C. Masini, *Emprego da análise por injeção sequencial (SIA) para comparação entre as reações de Fenton e Foto-Fenton na mineralização de*

efluentes da indústria de tintas automotivas, V Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (EPOA), São Paulo, SP, 26 – 29 de outubro de 2009.

Allan C.V. dos Santos e Jorge C. Masini, *Development of a Flow through Photo-Reactor to Study Degradation of Organic Compounds by Sequential Injection Analysis (SIA)*, Journal of The Brazilian Chemical Society (2009) 20: 1800 – 1804. DOI: 10.1590/S0103-50532009001000005.

Allan C.V. dos Santos e Jorge C. Masini, *Sequential Injection Analysis (SIA) and response surface methodology: a versatile small volume approach for optimization of photo-Fenton processes*, Microchemical Journal (2009) 93: 110 – 114. DOI 10.1016/j.microc.2009.05.007

Allan C.V. dos Santos e Jorge C. Masini, *Applying sequential injection analysis (SIA) and response surface methodology for optimization of Fenton-based processes*, Talanta (2009) 37: 1081 – 1086. DOI 10.1016/j.talanta.2008.08.006

Allan C. V. dos Santos e Jorge C. Masini, *Emprego da análise por injeção seqüencial (SIA) e da metodologia de superfície de resposta para a otimização de processos baseados na reação de Fenton*, IV Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (EPOA), Cubatão, SP, 29 - 31 de outubro de 2007.

Luciana B. O. dos Santos, Allan C. V. dos Santos, Lílian Zarpon e Jorge C. Masini, *Determinação de picloram em águas naturais empregando injeção seqüencial associada à voltametria de onda quadrada usando HMDE*, XVI Simpósio Brasileiro de

Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), Águas de Lindóia, SP, 15 - 19 de abril de 2007.

Allan C. Vieira dos Santos e Jorge C. Masini, *Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite*, Applied Clay Science (2007) 37: 167-174. DOI 10.1016/j.clay.2006.12.009

Allan C. Vieira dos Santos e Jorge C. Masini, *Development of a sequential injection anodic stripping voltammetry (SI-ASV) method for determination of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) in wastewater samples from coatings industry*, Analytical and Bioanalytical Chemistry (2006) 385: 1538 – 1544. DOI 10.1007/s00216-006-0555-6