Universidade de São Paulo

Instituto de Química de São Carlos

Programa de Pós-Graduação em Química

Estudo da degradação do metil parabeno utilizando processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton

Carlos Dante Gamarra Güere

São Carlos

2014

Carlos Dante Gamarra Güere

Estudo da degradação do metil parabeno utilizando processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência.

Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

São Carlos

2014

“Este trabalho esta dedicado aos meus pais Cristobal Gamarra e Ana Güere”.

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por cada minuto concedido de vida e pela força e coragem que me deu para vencer os obstáculos.

Ao professor Dr. Artur de Jesus Motheo, pela orientação, confiança no meu trabalho, inúmeros conselhos profissionais e apoio incondicional enquanto estive sob sua orientação.

Ao pessoal do Laboratório de Eletroquímica Interfacial, que me ajudaram em tudo que eu precisava para concluir este trabalho, pelo companheirismo e ensinamentos para minha formação.

À minha família Gamarra Güere, que sem seu apoio emocional, não teria sido possível além do que foi, é e sempre será o motivo da minha felicidade.

À minha namorada Miriam Valeriano pelo amor, por todo seu carinho, paciência e exemplo pessoal e profissional.

Aos amigos que já tinha e aos novos que formei uma amizade e fizeram parte da minha vida nesta época do mestrado com muitos momentos gratos e tristes compartilhados.

À agência de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxilio financeiro.

À todos que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho, eu fico muito, muito grato!!!

“Vive la vida y no dejes que la vida te viva. ”

(Susy Diaz)

A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.
(Albert Einstein)

Nada na vida deve ser temido, somente compreendido. Agora é hora de compreender mais para temer menos.

(Marie Curie)

Resumo

GAMARRA-GÜERE, C. D. **Estudo da degradação do MEP utilizando processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton.** 2014. 99f. Dissertação (Mestrado em Físico Química)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2014.

Os disruptores endócrinos são frequentemente relatados na literatura como contaminantes de ambientes aquáticos. Por isso, os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido estudados como alternativa para o tratamento em meio aquoso. Os POAs consistem na oxidação de compostos orgânicos por radicais hidroxilas com alto poder oxidante. Diante desses aspectos, o presente trabalho tem como principal objetivo o estudo da degradação do metil parabeno (MeP) por processos Fenton, utilizando planejamento experimental e a análise dos modelos matemáticos, possibilitando a avaliação da influência das variáveis e determinando as melhores condições. As degradações de 300 mL de 100 mg L^{-1} de MeP com o processo Fenton foram realizadas em um reator de vidro onde as concentrações ótimas foram: 16 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 62 mg L^{-1} de H_2O_2, pH = 3, agitação constante e 30°C chegando a 100% de degradação em 20 minutos. Para o foto-Fenton, as degradações foram de 500 mL de 100 mg L^{-1} de MeP em um reator com lâmpada de mercúrio de 4 W , utilizando-se uma concentração de 4 mg L^{-1} de Fe^{2+} e 52 mg L^{-1} de H_2O_2, pH = 3, 30 °C e agitação constante chegando a 100% de degradação em 16 minutos. Finalmente a degradação de 300 mL de 100 mg L^{-1} de MeP por eletro-Fenton foi realizada em um reator, com 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, com densidade de corrente (j = 25 mA cm^{-2}) para a produção de H_2O_2 com eletrodos ADE(cátodo), platina(ânodo), 0,05 mol L^{-1} de Na_2SO_4 como eletrólito suporte, pH = 3, sob agitação constante e 30°C chegando a 100% de degradação em 11 minutos. A eficiência da degradação de MeP foi monitorada por espectroscopia UV-VIS e cromatografia liquida de alta eficiência (CLAE) e, a mineralização, pelo monitoramento do carbono orgânico total (COT).

Palavras chaves: degradação, metil parabeno, Fenton, foto-Fenton, eletro-Fenton, radiação UV, ADE.

Abstract

GAMARRA-GÜERE, C. D. **Study of methyl paraben degradation using Fenton, photo-Fenton and electro-Fenton processes.** 2014. 99f. Dissertação (Mestrado em Físico Química)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2014.

Endocrine disruptors are frequently reported in the literature as contaminants of aquatic environments. Therefore, the advanced oxidation processes (AOPs) have been studied as an alternative to aqueous media treatments.. AOPs involve the oxidation of organic compounds by hydroxyl radicals with high oxidation power. Considering these aspects, the aim of the present work is to study the methyl paraben (MeP) degradation by Fenton processes using experimental design and analysis of mathematical models, allowing the evaluation of the influence of variables and determining the best conditions. The degradation of 300 mL of 100 mg L^{-1} of MeP with Fenton process was performed in a glass reactor where the optimal concentrations were 16 mg L^{-1} of Fe^{2+}, 62 mg L^{-1} of H_2O_2, pH = 3, constant stirring and T = 30 °C, reaching 100 % degradation in 20 minutes . For the photo-Fenton degradations were 500 mL of 100 mg L^{-1} of MeP in a reactor with a mercury lamp with 4 W, using concentration of 4 mg L^{-1} of Fe^{2+}, 52 mg L^{-1} of H_2O^2, pH = 3 , T = 30 ° C and constant stirring, reaching 100 % biodegradation in 16 minutes. Finally, the degradation of 300 mL of 100 mg L^{-1} of MeP by electro-Fenton was carried out in a reactor with 4 mg L^{-1} of Fe^{2+} with current density (j = 25 mA cm^{-2}) for the production of H_2O_2 with ADE electrodes (cathode), platinum (anode), 0.05 mol L^{-1} Na_2SO_4 as supporting electrolyte, pH = 3, T = 30 °C and constant stirring, to reaching 100 % degradation in 11 minutes. The degradation efficiency of MeP was monitored by UV-VIS spectroscopy and liquid chromatography (HPLC) and mineralization, by monitoring the total organic carbon (TOC).

Keywords: degradation, methyl paraben, Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, UV radiation, DSA.

Lista de figuras

Figura 1.1 - Possíveis fontes de efeitos de disrupção endócrina 3

Figura 1.2 - Estrutura molecular do metil parabeno. 4

Figura 1.3 - Central de Tratamento Offsite (CTO) da Nova Opersan localizada no município de Jundiaí, SP. 5

Figura 1.4 - Classificação de POA baseados nos processos Fenton com adição direta e eletrogeração de H_2O_2 usado para remoção de compostos orgânicos de águas residuais. 7

Figura 2.1 - Representação do sistema utilizado para a degradação do MeP pelo processo Fenton. 16

Figura 2.2 – Representação do sistema utilizado para a degradação do MeP pelo processo foto-Fenton. 18

Figura 2.3 – Representação do sistema utilizado para a degradação do MeP pelo sistema eletro-Fenton. 20

Figura 3.1 – Variação da concentração de MeP em função do tempo de tratamento e determinação de curva cinética de pseudo 1ª ordem em diferentes concentrações de Fe^{2+}: 4, 16, 28, 33, 40 e 52 mg L^{-1} para o processo Fenton (condições: 62 mg L^{-1} de H_2O_2, 30°C, pH = 3 e agitação constante). 26

Figura 3.2 – Curvas das mineralizações de 100 mg L^{-1} de MeP (63 mg L^{-1} de COT) no processo Fenton com 62 mg L^{-1} de H_2O_2, pH = 3, 30°C e variando as concentrações de Fe^{2+} em: 4, 16, 28, 33, 40 e 52 mg L^{-1}. 27

Figura 3.3 - Variação da concentração de MeP em função do tempo de tratamento e determinação de curva cinética de pseudo 1ª ordem em diferentes concentrações de H_2O_2: 8, 16, 32, 50, 56 e 62 mg L^{-1} para o processo Fenton (condições: 16 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 30°C, pH = 3 e agitação constante). 29

Figura 3.4 – Curvas das mineralizações de 100 mg L^{-1} de MeP (63 mg L^{-1} de COT) no processo Fenton com 16 mg L^{-1} de Fe^{2+}, pH = 3, 30°C e variando as concentrações de H_2O_2 em: 8, 16, 32, 50, 56 e 62 mg L^{-1}. 30

Figura 3.5 – Variação da concentração de MeP em função do tempo de tratamento e determinação de curva cinética de pseudo 1ª ordem em diferentes pH: 2, 3, 4, 5, 7 e 8 para o processo Fenton (condições: 16 mg L^{-1} de Fe^{2+},62 mg L^{-1} de H_2O_2, 30°C) 31

Figura 3.6 – Curvas das mineralizações de 100 mg L^{-1} de MeP (63 mg L^{-1} de COT) no processo Fenton com 16 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 62 mg L^{-1} de H_2O_2, 30°C e variando ao pH em: 2, 3, 4, 5, 7 e 8. 33

Figura 3.7 - Variação da concentração de MeP em função do tempo de tratamento e determinação de curva cinética de pseudo 1ª ordem em diferentes temperaturas: 20, 25, 30, 35 e 40 °C para o processo Fenton (condições: 16 mg L^{-1} de Fe^{2+},62 mg L^{-1} de H_2O_2, pH = 3 e agitação constante). 34

Figura 3.8 – Curvas das mineralizações de 100 mg L^{-1} de MeP (63 mg L^{-1} de COT) no processo Fenton com 16 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 62 mg L^{-1} de H_2O_2, pH = 3 e variando a temperatura em: 20, 25, 30, 35 e 40 °C. 35

Figura 3.9 – Esquema do possível mecanismo Fenton envolvido na degradação do MeP. 36

Figura 3.10 – Influência do Fe^{2+} e do H_2O_2 nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo Fenton. 37

Figura 3.11 – Influência do Fe^{2+} e do pH nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo Fenton. 37

Figura 3.12 – Influência do Fe^{2+} e da temperatura nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo Fenton. 38

Figura 3.13 – Influência do H_2O_2 e pH nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo Fenton. 38

Figura 3.14 – Influência do H_2O_2 e temperatura nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo Fenton. 39

Figura 3.15 – Influência do pH e temperatura nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo Fenton. 39

Figura 3.16 – Variação da concentração de MeP em função do tempo de tratamento e determinação de curva cinética de pseudo 1ª ordem em diferentes concentrações de Fe^{2+}: 1, 2, 3 e 4 mg L^{-1} para o processo foto-Fenton (condições: 52 mg L^{-1} (13 mg L^{-1} a cada 4 minutos), 30°C, pH = 3 e agitação constante). 41

Figura 3.17 – Curvas das mineralizações de 100 mg L^{-1} de MeP (63 mg L^{-1} de COT) no processo foto-Fenton com 52 mg L^{-1} de H_2O_2 (13 mg L^{-1} a cada 4 minutos), pH = 3, 30°C e variando as concentrações de Fe^{2+} em: 1, 2, 3 e 4 mg L^{-1}. 42

Figura 3.18 - Variação da concentração de MeP em função do tempo de tratamento e determinação de curva cinética de pseudo 1ª ordem em diferentes concentrações de H_2O_2 (adicionados 4 partes de a cada 4 minutos): 32, 52, 62 e 72 mg L^{-1} para o processo foto-Fenton (condições: 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 30°C, pH = 3 e agitação constante). 44

Figura 3.19 – Curvas das mineralizações de 100 mg L^{-1} de MeP (63 mg L^{-1} de COT) no processo Fenton com 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, pH = 3, 30°C e variando as concentrações de H_2O_2 (adicionados 4 partes a cada 4 minutos) em: 32, 52, 62 e 72 mg L^{-1}. 45

Figura 3.20 – Variação da concentração de MeP em função do tempo de tratamento e determinação de curva cinética de pseudo 1ª ordem em diferentes pH: 2,4, 2,7, 3,0, 3,3 e 3,6 para o processo foto-Fenton (condições: 52 mg L^{-1} (13 mg L^{-1} a cada 4 minutos),4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 30°C e agitação constante). 46

Figura 3.21 – Curvas das mineralizações de 100 mg L^{-1} de MeP (63 mg L^{-1} de COT) no processo Fenton com 52 mg L^{-1} de H_2O_2 (13 mg L^{-1} a cada 4 minutos), 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 30°C e variando o pH em: 2,4, 2,7, 3,0, 3,3 e 3,6. 47

Figura 3.22 – Variação da concentração de MeP em função do tempo de tratamento e determinação de curva cinética de pseudo 1ª ordem em diferentes temperaturas: 20, 25, 30, 35 e 40 °C para o processo foto-Fenton (condições: 52 mg L^{-1} (13 mg L^{-1} a cada 4 minutos),4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, pH = 3 e agitação constante). 48

Figura 3.23 - Curvas das mineralizações de 100 mg L^{-1} de MeP (63 mg L^{-1} de COT) no processo Fenton com 52 mg L^{-1} de H_2O_2 (13 mg L^{-1} a cada 4 minutos), 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, pH = 3 e variando a temperatura em: 20, 25, 30, 35 e 40 °C. 49

Figura 3.24 - Esquema de possível degradação de MeP pelo processo foto-Fenton. 50

Figura 3.25 – Influência do Fe^{2+} e do H_2O_2 nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo foto-Fenton. 51

Figura 3.26 – Influência do Fe^{2+} e do pH nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo foto-Fenton. 51

Figura 3.27 – Influência do Fe^{2+} e da temperatura nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo foto-Fenton. 52

Figura 3.28 – Influência do H_2O_2 e o pH nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo foto-Fenton. 52

Figura 3.29 – Influência do H_2O_2 e a temperatura nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo foto-Fenton. 53

Figura 3.30 – Influência do pH e a temperatura nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo foto-Fenton. 53

Figura 3.31 – Resposta voltamétrica do ADE, de composição nominal $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, para a solução contendo 0,05 mol L^{-1} de Na_2SO_4 (v = 50 mV s-1, T = 25°C). 55

Figura 3.32 – Curva de produção de peróxido de hidrogênio na célula eletrolítica variando a densidade de corrente em: 5, 15, 25, 35 e 45 mA cm^{-2} (condições: cátodo de ADE, ânodo de platina, j = 25 mA cm^{-2}, 0,05 mol L^{-1} de Na_2SO_4, 30°C, pH 3 e borbulhamento com oxigênio). 56

Figura 3.33 – Produção de peróxido de hidrogênio na célula eletrolítica, variando a concentração do eletrólito Na_2SO_3 em: 0,01, 0,02, 0,05, 0,10 e 0,20 mol L^{-1} (condições: cátodo de ADE, ânodo de platina, j = 25 mA cm^{-2}, pH 3, 30°C e borbulhamento com oxigênio). 58

Figura 3.34 – Produção de peróxido de hidrogênio na célula eletrolítica, variando o pH em: 2,6, 2,8, 3,0, 3,2 e 3,4 (condições: cátodo de ADE, ânodo de platina, j = 25 mA cm^{-2}, 0,05 mol L^{-1} de Na_2SO_4, 30°C e borbulhamento com oxigênio). 58

Figura 3.35 – Variação da concentração de MeP em função do tempo de tratamento e determinação de curva cinética de pseudo 1ª ordem em diferentes concentrações de Fe^{2+}: 1, 2, 3 e 4 mg L^{-1} para o processo eletro-Fenton (condições: j = 25 mA cm^{-2}, cátodo ADE, ânodo de platina, 0,05 mol L^{-1} Na_2SO_4, 30°C, pH 3, agitação e borbulhamento de oxigênio constante). 60

Figura 3.36 – Curvas das mineralizações de 100 mg L^{-1} de MeP (63 mg L^{-1} de COT) no processo eletro-Fenton com j = 25 mA cm^{-2} na célula com cátodo ADE, ânodo de platina, pH = 3, 30°C, borbulhamento de oxigênio, 0,05 mol L^{-1} de Na_2SO_4 e variando as concentrações de Fe^{2+} em: 1, 2, 3 e 4 mg L^{-1}. 61

Figura 3.37 - Variação da concentração de MeP em função do tempo de tratamento e determinação de curva cinética de pseudo 1ª ordem em diferentes temperaturas: 20, 25, 30, 35 e 40 °C para o processo eletro-Fenton (condições: 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, j = 25 mA cm^{-2}, cátodo ADE, ânodo de platina, 0,05 mol L^{-1} Na_2SO_4, 30°C, pH = 3, agitação e borbulhamento de oxigênio constante). 62

Figura 3.38 – Curvas das mineralizações de 100 mg L^{-1} de MeP (63 mg L^{-1} de COT) no processo eletro-Fenton com 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, j = 25 mA cm^{-2} na célula com cátodo ADE, ânodo de platina, pH = 3, borbulhamento de oxigênio, 0,05 mol L^{-1} de Na_2SO_4 e variando as temperaturas em: 20, 25, 30, 35 e 40 °C. 63

Figura 3.39 - Esquema geral da possível degradação de MeP pelo processo eletro-Fenton. 64

Figura 3.40 – Influência do Fe^{2+} e a temperatura nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo eletro-Fenton. 65

Figura 3.41 - Proposta de possível rota de degradação de MeP. 66

Lista de tabelas

Tabela 1.1 - Principais potenciais padrões de redução em meio aquoso dos agentes oxidantes para a destruição dos poluentes orgânicos 6

Tabela 1.2 - Classificação de POAs convencionais. 8

Tabela 2.1 – Condições experimentais da degradação do MeP pelo processo de Fenton 17

Tabela 2.2 – Condições experimentais da degradação do MeP pelo processo de foto-Fenton 19

Tabela 2.3 – Condições experimentais para produção de peróxido de hidrogênio na célula. 21

Tabela 2.4 – Condições experimentais da degradação do MeP pelo processo de eletro-Fenton 21

Tabela 2.5 – Condições experimentais para detecção de MeP com CLAE 22

Tabela 3.1 - Constantes cinéticas de degradações de 100 mg L^{-1} de MeP no processo Fenton, com 62 mg L^{-1} de H_2O_2, 30°C, pH = 3, agitação constante e variando a concentração de Fe^{2+}(de 4 a 52 mg L^{-1}) 26

Tabela 3.2 - Constantes cinéticas de degradações de 100 mg L^{-1} de MeP no processo Fenton, com 16 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 30 °C, pH = 3, agitação constante e variando a concentração de H_2O_2 (de 8 a 62 mg L^{-1}) 29

Tabela 3.3 - Constantes cinéticas de degradações de 100 mg L^{-1} de MeP no processo Fenton, com 16 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 62 mg L^{-1} de H_2O_2, 30 °C, agitação constante e variando o pH (de 2 a 8) 31

Tabela 3.4 - Constantes cinéticas de degradações de 100 mg L^{-1} de MeP no processo Fenton, com 16 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 62 mg L^{-1} de H_2O_2, pH = 3, agitação constante e variando as temperaturas (de 20ª 40 °C) 34

Tabela 3.5 - Planejamento fatorial 3^{4-1} para as degradações por Fenton. 36

Tabela 3.6 - Constantes cinéticas de degradações de 100 mg L^{-1} de MeP no processo foto-Fenton, com 52 mg L^{-1} de H_2O_2 (13 mg L^{-1} a cada 4 minutos), 30°C, pH = 3, agitação constante e variando a concentração de Fe^{2+}(de 1 a 4 mg L^{-1}) 41

Tabela 3.7 - Constantes cinéticas de degradações de 100 mg L^{-1} de MeP no processo foto-Fenton, com 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 30°C, pH = 3, agitação constante e variando a concentração de H_2O_2 ,4 partes a cada 4 minutos (de 32 a 72 mg L^{-1}) 44

Tabela 3.8 - Constantes cinéticas de degradações de 100 mg L^{-1} de MeP no processo foto-Fenton, com 4 mg L^{-1} de Fe^{2+},52 mg L^{-1} de H_2O_2 (13 mg L^{-1} a cada 4 minutos), 30°C, agitação constante e variando o pH (de 2,4 a 3,6) 46

Tabela 3.9 - Constantes cinéticas de degradações de 100 mg L^{-1} de MeP no processo foto-Fenton, com 4 mg L^{-1} de Fe^{2+},52 mg L^{-1} de H_2O_2 (13 mg L^{-1} a cada 4 minutos), pH = 3, agitação constante e variando a temperatura (de 20 a 40 °C) 48

Tabela 3.10 - Planejamento fatorial 3^{4-1} para as degradações por foto-Fenton 50

Tabela 3.11 - Comparação de degradação de MeP por Fenton e foto-Fenton. 54

Tabela 3.12 – Correntes aplicadas nas eletrólises para a geração de peróxido de hidrogênio. 56

Tabela 3.13 - Constantes cinéticas de degradações de 100 mg L^{-1} de MeP no processo eletro-Fenton, com j = 25 mA cm^{-2} na célula com cátodo ADE, ânodo de platina, 30°C, pH 3, agitação e borbulhamento de oxigênio constante, variando a concentração de Fe^{2+}(de 1 a 4 mg L^{-1}) 60

Tabela 3.14 - Constantes cinéticas de degradações de 100 mg L^{-1} de MeP no processo eletro-Fenton, com 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, j = 25 mA cm^{-2} na célula com cátodo ADE, ânodo de platina, pH = 3, agitação e borbulhamento de oxigênio constante, variando a temperatura (de 20 a40 °C) 62

Tabela 3.15 – Planejamento fatorial 3^2 para as degradações por eletro-Fenton. 64

Tabela 3.16 – Comparação de degradação de MeP por Fenton e eletro-Fenton. 65

Tabela 3.17 – Comparação de diferentes métodos de degradação de MeP. 66

Abreviaturas, siglas e símbolos

ADE	Ânodo dimensionalmente estável
CLAE	Cromatografia liquida de alta eficiência
COT	Carbono orgânico total
DQO	Demanda química de oxigênio (mg L^{-1})
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EPA	*Environmental Protection Agency*- Agência de Proteção Ambiental
ERH	Eletrodo de referência de hidrogênio
EUA	Estados Unidos da América
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry*
FDA	*Food and Drug Administration* – Administração de alimentos e drogas
MeP	Metil parabeno
POA	Processos oxidativos avançados
PTFE	Politetrafluoretileno
UV	Ultravioleta

C_o	Concentração inicial
C_t	Concentração em um tempo t
E°	Potencial padrão de redução
e^-	Elétron
h	Constante de Planck (6. 63x10^{-34}J. s)
I	Corrente elétrica (A)
j	Densidade de corrente elétrica (A m^{-2})
k	Constante cinética
n	Quantidade molar
pH	Potencial de Hidrogeniônico (pH=-log[H^+])
q	Carga elétrica
t	tempo
V	Potencial elétrico (V)
ν	Frequência de radiação (s^{-1})
W	Watts

SUMÁRIO

Capítulo 1 Introdução. 1
1.1. Disruptores Endócrinos. 2
1.1.1. Metil parabeno. 3
1.1.2. Toxicidade de MeP. 3
1.2. Tratamentos químicos para poluentes em meio aquoso. 4
1.2.1. Processos oxidativos avançados. 5
1.2.1.1. Processo Fenton. 9
1.2.1.2. Processo foto-Fenton. 10
1.2.1.3. Processo eletro-Fenton. 10
1.3. Quimiometría e planejamento experimental. 11
1.3.1. Superfície de resposta. 11
1.4. Objetivos. 12

Capítulo 2 Experimental. 13
2.1. Reagentes e soluções. 14
2.2. Reator químico. 14
2.3. Procedimentos experimentais. 15
2.3.1. Degradações de MeP. 15
2.3.1.1. Degradação de MeP pelo processo Fenton. 15
2.3.1.2. Degradação de MeP pelo processo foto-Fenton. 17
2.3.4.3. Degradação de MeP pelo processo eletro-Fenton. 19
2.3.2. Monitoramento. 20
2.3.2.1. Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis). 21
2.3.2.2. Cromatografia liquida de alta eficiência CLAE/UV. 22
2.3.2.3. Carbono orgânico total (COT). 22
2.3.3. Planejamento fatorial. 23

Capítulo 3 Resultados e Discussão. 24
3.1. Degradação de MeP por processo Fenton. 24
3.1.1. Efeito da concentração de Fe^{2+} na degradação de MeP pelo processo Fenton. 25
3.1.2. Efeito da concentração de H_2O_2 na degradação de MeP pelo processo Fenton. 28
3.1.3. Efeito do pH na degradação de MeP pelo processo Fenton. 30
3.1.4. Efeito da temperatura na degradação de MeP pelo processo Fenton. 33
3.1.5. Discussão geral da degradação de MeP pelo processo Fenton. 35

3.2. Degradação de MeP pelo processo foto-Fenton. 40
3.2.1. Efeito da concentração de Fe^{2+} na degradação de MeP pelo processo foto-Fenton. 40
3.2.2. Efeito da concentração de H_2O_2 na degradação de MeP pelo processo foto-Fenton. 43
3.2.3. Efeito do pH na degradação de MeP pelo processo foto-Fenton. 45
3.2.4. Efeito da temperatura na degradação de MeP pelo processo foto-Fenton. 47
. 3.3.5. Discussão geral da degradação de MeP pelo processo foto-Fenton. 49
3.3. Degradação de MeP pelo processo eletro-Fenton. 54
3.3.1. Caracterização de eletrodo ADE. 54
3.3.2. Efeito da densidade de corrente para produção de H_2O_2. 55
3.3.3. Efeito da concentração de Na_2SO_4 para a produção de H_2O_2. 56
3.3.4. Efeito do pH na produção de H_2O_2. 57
3.3.5. Efeito da concentração de Fe^{2+} na degradação de MeP pelo processo eletro-Fenton 59
3.3.6. Efeito da temperatura na degradação de MeP pelo processo eletro-Fenton. 61
3.3.7. Discussão geral da degradação de MeP por eletro-Fenton. 63
3.4. Rota de degradação. 66
Capítulo 4 Conclusões e perspectivas. 68
Referências bibliográficas. 70
Anexos. 77

Capítulo 1

Introdução

O aumento da população mundial e a expansão industrial sem planejamento ambiental trouxeram, como consequência, a contaminação atmosférica, do solo e dos recursos hídricos em todo nosso planeta. Do mesmo modo, também há uma maior conscientização quanto à deterioração do meio ambiente e a necessidade de reverter, ou ao menos minimizar, este problema. Atualmente, problemas relacionados à qualidade das águas são extensivamente discutidos, tendo em vista que se trata de um recurso natural imprescindível. Diante dessa conjuntura, temas como reuso, minimização e tratamento de resíduos vêm ganhando cada vez mais importância.[1]

Evidentemente, a preocupação referente à contaminação e a qualidade da água no Brasil esta sendo focada para serviços de coleta e de tratamento. No entanto, a contaminação aquática por substâncias, tais como fármacos, causa preocupação e merece especial atenção, pois é de alto risco para a saúde humana e pode comprometer a preservação e o equilíbrio de ecossistemas.[1,2,3]

Os processos biológicos de tratamento de esgotos domésticos, águas superficiais e subterrâneas baseados na degradação biológica, não são eficientes para a completa remoção de fármacos, tais como antibióticos, hormônios, anti-inflamatórios e analgésicos, os quais são detectados em várias partes do mundo em concentrações na faixa de 1,0 ng L^{-1} a 0,5 mg L^{-1}.[1-3]

O tratamento da maioria das águas residuais industriais e domésticas requer processos específicos que dependem do tipo e concentração dos poluentes.[4] Em particular, os processos oxidativos avançados (POA) têm sido extensivamente estudados, com base na elevada reatividade dos radicais hidroxilas ($^{\bullet}OH$) envolvidos, podendo atuar na oxidação química de uma vasta gama de substâncias de difícil degradação.[5] Dentre os POA, o processo Fenton tem sido muito utilizado, devido ao baixo custo, baixa toxicidade dos reagentes (H_2O_2 e sais de Fe^{2+}), além da simplicidade operacional e temperatura ambiente da reação.[6]

1.1. Disruptores endócrinos

Produtos químicos sintéticos, tais como, pesticidas, produtos farmacêuticos, conservantes e hormônios,[7] como se apresenta no esquema da Figura 1.1, são agentes exógenos que interferem e alteram o sistema endócrino (como a produção, liberação, metabolismo ou eliminação de hormônios naturais do corpo, níveis de açúcar no sangue, crescimento e função do sistema reprodutivo e desenvolvimento de muitos órgãos).

Devido à variedade de agentes exógenos, as pesquisas para estabelecer critérios para avaliar os efeitos perturbadores dessas substâncias tóxicas na natureza ainda estão sendo melhorados. Já em 1996, o Congresso dos Estados Unidos enviou à Agência de Proteção Ambiental, Lei da Água Potável, para desenvolver um programa para avaliar o potencial de substâncias disruptores que induzem efeitos negativos sobre a saúde. A União Européia tem um grande programa de pesquisa que visa entender melhor a questão da desregulação endócrina. Os governos do Japão e de outros países também estão patrocinando as pesquisas nesta área.[8]

Figura 1.1 – Possíveis fontes de efeitos de disrupção endócrina.

As indústrias químicas, trabalhando em colaboração com pesquisadores e governos estão pesquisando, ao longo dos últimos dez anos, como as substâncias interferem com os hormônios naturais ou com a função normal dos sistemas endócrinos para o estabelecimento de possíveis efeitos adversos à saúde.[8]

1.1.1. Metil parabeno

Os parabenos são compostos de alquil éster do ácido *p*-hidroxibenzóico que tipicamente inclui metil parabeno (MeP), etil parabeno, propil parabeno, butil parabeno e benzil parabeno. Os parabenos são usados como conservantes em cosméticos, cremes para a pele, xampus, comidas e produtos farmacêuticos, porque têm grande espectro de atividade antimicrobiana e antibactericida.[9] O metil parabeno ($C_8H_8O_3$) observado na Figura 1.2, chamado de 4-hidróxibenzoato de metila (IUPAC) tem aparência de cristais brancos, ponto de fusão: 127 °C, ponto de ebulição: 275°C, peso molecular de 152,1 g mol^{-1}, solubilidade em água: 2,5 g L^{-1} e pKa: 8,31.[10,11] O metil parabeno é conhecido também como: metil *p*-hidroxibenzoato, abiol, maseptol e *p*-carbometóxifenol.

1.1.2. Toxicidade do MeP

O consumo de parabenos é altíssimo em alimentos que utilizam este tipo de conservantes, fármacos e produtos de cuidado pessoal, sendo que esses contaminantes quando entra em contato com o meio ambiente ou com a saúde.

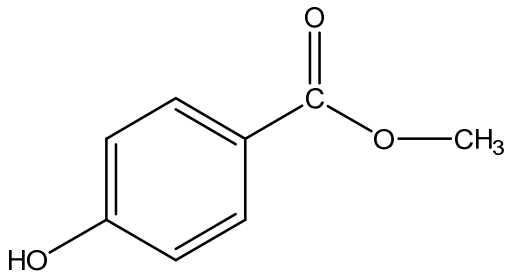


Figura 1.2- Estrutura molecular do metil parabeno[9].

A principal preocupação é que o MeP seja encontrado em concentrações muito elevadas no ambiente, pois apresenta atividade estrogênica.[12] Como são estrogênios sintéticos, eles podem vir a prejudicar o desenvolvimento e reprodução de organismos aquáticos, e apresentar elevada toxicidade em relação ao desenvolvimento de vários tipos de câncer.[1,5,13]

Numerosos estudos têm sugerido que as atividades estrogênicas de parabenos *in vitro* e *in vivo* são prejudiciais para as espécies de mamíferos,[14] assim como, em truta arco-íris com a diminuição de testosteronas no peixe imaturo.[15] Do mesmo modo, estudos *in vivo* sugerem aumento de peso uterino em ratos imaturos após a exposição ao parabeno. Roedores machos também exibiram diminuição em secreção de testosterona e algumas alterações do órgão reprodutivo após a exposição a butil e propil-parabenos.[10]

A exposição humana estimada é de 76 mg dia^{-1}: aproximadamente 1 mg dia^{-1} em alimentos; 50 mg dia $^{-1}$ em cosméticos e produtos para cuidados pessoais e 25 mg dia^{-1} em medicamentos. Os parabenos foram detectados em sangue, leite, urina[16] e também em tecidos de tumores de mamas.[14,17]

1.2. Tratamentos químicos para poluentes em meio aquoso

Os laboratórios de instituições, fiscalização, empresas ou fábricas geralmente controlam seus processos com tratamentos biológicos, pois esses permitem o tratamento de grandes volumes de efluentes, com altas taxas de remoção de matéria orgânica e com custos baixos. A Figura 1.3 apresenta uma fotografia de algumas das firmas dedicadas a este tipo de tratamentos.

Além desses tratamentos consideram-se os tratamentos com processos físicos (decantação, flotação, filtração, adsorção) e químicos, baseando-se na

Figura 1.3 – Central de Tratamento Offsite (CTO) da Nova Opersan localizada no município de Jundiaí, SP.[18]

oxidação dos poluentes pela reação dos oxidantes fortes produzidos como o H_2O_2, Cl_2, ClO_2, MnO_4^-.

As substâncias produzidas reagem com metais, ânions, compostos nocivos, etc., e sua aplicação depende do meio onde se encontram os poluentes. [5] Dentro desses processos químicos estão os processos oxidativos avançados que nas ultimas décadas vêm ganhando importância por conseguir uma boa eficiência na degradação/remoção de contaminantes orgânicos em estações de tratamentos de efluentes aquosos. [18]

1.2.1. Processos oxidativos avançados (POA)

Os POA são processos químicos que se baseiam na formação do radical hidroxila ($^{\bullet}OH$). Os POA vêm ganhando maior importância, pois os radicais hidroxilas têm um potencial de oxidação elevado (E°= 2,8 V), capazes de reagir praticamente com todas as classes de compostos orgânicos, os quais são destruídos quimicamente até atingir a total mineralização (CO_2 e H_2O). Os valores comparativos com outros agentes oxidantes são apresentados na Tabela 1.1.[19]

Tabela 1.1 – Principais potenciais padrões de redução em meio aquoso dos agentes oxidantes para a destruição dos poluentes orgânicos[19]

Oxidante	Reação de redução	Potencial vs. ERH / V
Flúor (F_2)	$F_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$	3,03
Radical hidroxila ($^{\bullet}OH$)	$^{\bullet}OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,80
Radical anion sulfato ($SO_4^{-\bullet}$)	$SO_4^{-\bullet} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2,60
Íon ferrato (FeO_4^{2-})	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	2,20
Ozônio (O_3)	$O_{3(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_{2(g)} + H_2O$	2,08
Íon peroxodisulfato ($S_2O_8^{2-}$)	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2,01
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,77
Íon permanganato (I) (MnO_4^-)	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_{2(s)} + 2H2O$	1,67
Radical hidroperoxila(I) ($^{\bullet}O_2H$)	$^{\bullet}O_2H\cdot + 3H^+ + 3e^- \rightarrow 2H_2O$	1,65
Íon permanganato (II) (MnO_4^-)	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
Radical hidroperoxila(II) ($^{\bullet}O_2H$)	$^{\bullet}O_2H\cdot + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$	1,44
Íon dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$)	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,36
Cloro (Cl_2)	$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,35
Dióxido de manganês (MnO_2)	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
Oxigênio (O_2)	$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,22
Bromo (Br_2)	$Br_{2(l)} + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,06

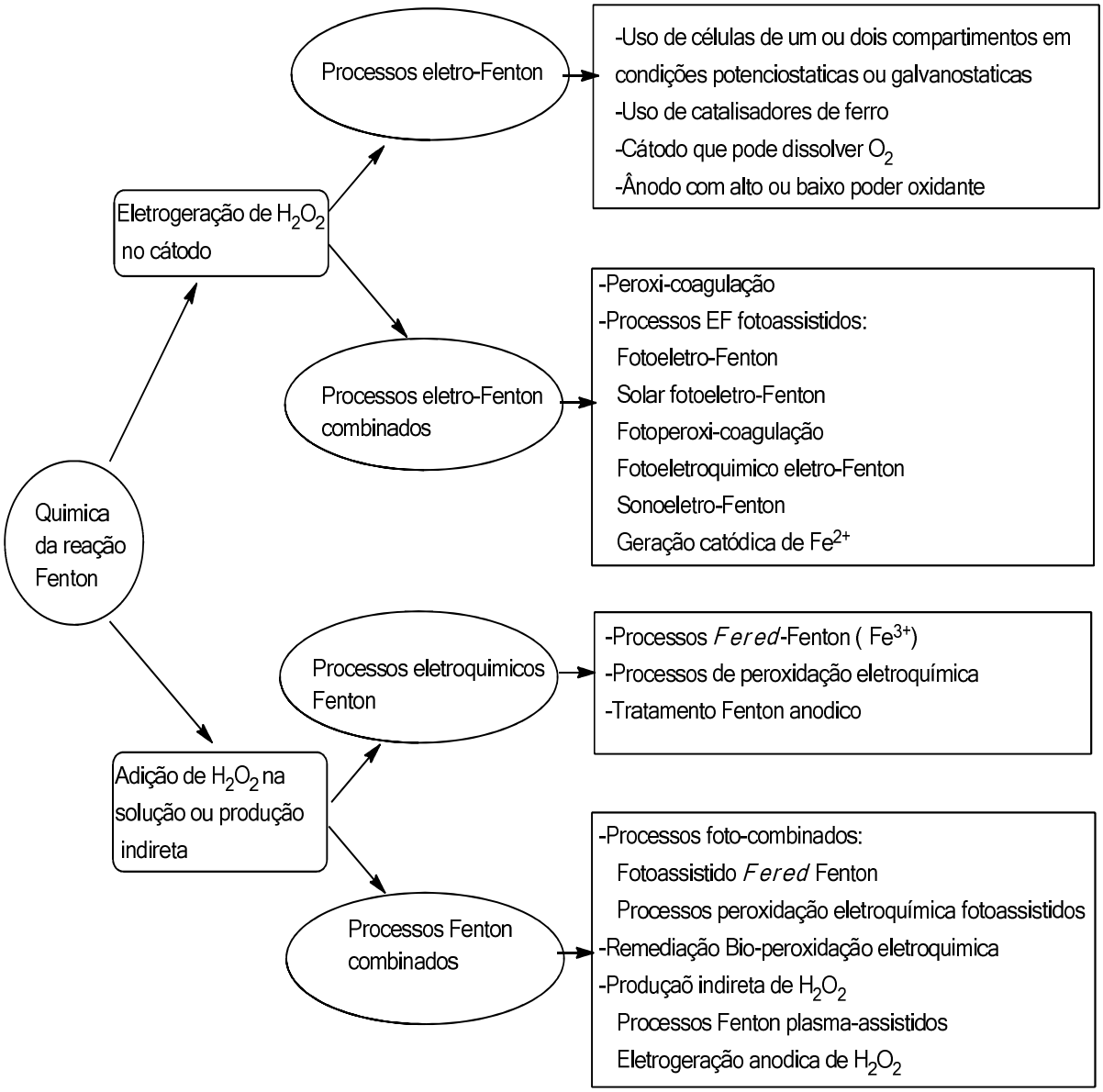


Figura 1.4 – Classificação de POA baseados nos processos Fenton com adição direta e eletrogeração de H_2O_2 usado para remoção de compostos orgânicos de águas residuais.[19]

Pela facilidade operacional de temperatura e pressão ambiente estes tipos de processos começam a ganhar importância. Os processos oxidativos avançados encontram-se divididos em dois grandes grupos como pode ser mostrado na Figura 1.4 onde: os que envolvem reações homogêneas usando H_2O_2, O_3 e/ou radiação ultravioleta, e os que promovem reações heterogêneas usando óxidos ou metais fotoativos as quais são apresentados na Tabela 1.2.[20] Algumas das características dos radicais hidroxilas são: poderoso oxidante, tempo de vida curto, altamente reativo, caráter eletrofílico, controle da cinética, fácil de produzir.

Tabela 1.2 - Classificação de POA convencionais[21]

Homogêneo	**Processo baseado em Fotólise**
	UV
	Processos baseados em H_2O_2
	H_2O_2 +UV
	Fenton: $H_2O_2 + Fe^{2+}$
	Tipo-Fenton: $H_2O_2 + Fe^{3+}/ M^{n+}$
	Foto-Fenton: $H_2O_2 + Fe^{3+} + UV$
	Processos baseados em O_3
	O_3
	O_3 + UV
	$O_3 + H_2O_2$
	O_3 + UV + H_2O_2
Fotocatálise Heterogênea	$H_2O_2 + Fe^{2+} / Fe^{3+}/ M^{n+}$ - Solido
	TiO_2 / ZnO / CdS +UV

O radical hidroxila é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos até mineralização, o comportamento no meio ácido é apresentado na equação química:

$$^{\bullet}OH + e^- + H^+ \rightarrow H_2O \qquad E° = 2{,}80\ V \qquad (1.1)$$

Como o radical hidroxila é muito oxidante e reativo, é usado para o tratamento e remoção de poluentes presentes em águas residuais. Estes processos podem ser usados antes ou após o tratamento convencional, ou mesmo como fase principal, dependendo das características e a qualidade do efluente tratado.[22]

Ao longo das últimas décadas os POA têm sido amplamente aplicados, mostrando ser altamente eficazes na eliminação de compostos orgânicos policíclicos e aromáticos tais como, derivados fenólicos, pesticidas clorados, sulfonatos e estrógenos não biodegradáveis em água.[23,24]

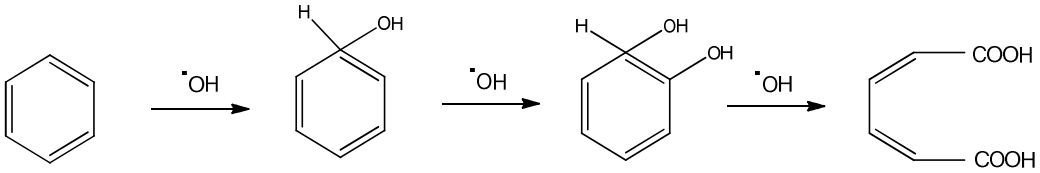
1.2.1.1. Processo Fenton

O processo químico denominado Fenton que envolve a mistura de peróxido de hidrogênio e sais de ferro, foi desenvolvido em 1894 por Henry John Horstman Fenton, engenheiro químico inglês.[4] Posteriormente, o mecanismo de oxidação foi proposto por Haber e Weiss (1934), os quais estabeleceram que o íon ferroso (II) é oxidado pelo peróxido de hidrogênio para íon férrico (III), gerando um radical hidroxila, e um íon hidroxila.[4,19]

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + {}^{\bullet}OH \qquad k_2 = 76\ L\ mol^{-1}\ s^{-1} \qquad (1.2)$$

Mais tarde,(1949) se melhorou o mecanismo de reação e nos anos 60, o processo Fenton foi aplicado para tratamento de água (Brown 1964). Atualmente, este processo é aplicado para degradação de compostos orgânicos refratários, pois é rápido, não seletivo, exotérmico e resulta na oxidação de contaminantes para produzir dióxido de carbono e água. [20]

Em baixos valores de pH, os radicais hidroxilas podem se adicionar aos anéis aromáticos e heterocíclicos de compostos orgânicos e do mesmo modo as ligações insaturadas de alcenos o alcinos (Baeyens, Neyens 2003);



(1.3)

Também é considerada como uma reação Fenton, quando o cátion envolvido é o Fe^{3+} produzindo radicais hidroperoxilas (${}^{\bullet}O_2H$):

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + {}^{\bullet}O_2H + H^+ \qquad k_4 = 0{,}02\ L\ mol^{-1}\ s^{-1} \qquad (1.4)$$

Os radicais hidroxilas podem reagir com o Fe^{2+} oxidando a Fe^{3+}. Os radicais hidroperoxilas reagem com os íons de Fe^{2+} e Fe^{3+}:[19]

$$Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \qquad k_5 = 5{,}8 \times 10^8\ L\ mol^{-1}\ s^{-1} \qquad (1.5)$$

$$Fe^{2+} + {}^{\bullet}O_2H + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2 \qquad k_6 = 1{,}5 \times 10^6\ L\ mol^{-1}\ s^{-1} \qquad (1.6)$$

$$Fe^{3+} + {}^{\bullet}O_2H \rightarrow Fe^{2+} + O_2H^+ \qquad k_7 = 2{,}1 \times 10^6\ L\ mol^{-1}\ s^{-1} \qquad (1.7)$$

Logo, se os radicais não tem composto orgânico para degradar, reagem entre si e podem-se quebrar homolíticamante (eqs. 1.8 e 1.10) o reagir com o excesso do reagente primário como o H_2O_2 (eq. 1.9) ou com outro radical:[19, 25,26]

$$^{\bullet}OH + {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O_2 \qquad k_8 = 5{,}8 \times 10^{9}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1} \qquad (1.8)$$

$$^{\bullet}OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \qquad k_9 = 4{,}5 \times 10^{7}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1} \qquad (1.9)$$

$$^{\bullet}O_2H + {}^{\bullet}O_2H \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad k_{10} = 2{,}2 \times 10^{6}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1} \qquad (1.10)$$

$$^{\bullet}OH + {}^{\bullet}O_2H \rightarrow H_2O + O_2 \qquad k_{11} = 1{,}4 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1} \qquad (1.11)$$

1.2.1.2. Processo foto-Fenton

O processo foto-Fenton é um método bastante conhecido e pode ser aplicado no tratamento de vários poluentes. As radiações UV-B (280nm a 320nm) e UV-A (320nm a 400nm) podem ser associadas ao processo Fenton ocorrendo à regeneração das espécies Fe^{2+} fechando o ciclo catalítico, produzindo dois radicais hidroxilas da foto-ativação de cada mol de H_2O_2 decomposto inicialmente (eq. 1.4).[4,26,27]

$$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + H^{+} + {}^{\bullet}OH \qquad (1.12)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ {}^{\bullet}OH \qquad (1.13)$$

O processo foto-Fenton depende de muitas variáveis: pode ser feito em condições ácidas (2,5-4), e neutras, a temperatura envolvida na reação, a fonte de radiação e as concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+}. Para minimizar a formação de precipitados aplica-se radiação ultravioleta para maior formação de radical hidroxila com lâmpadas de potências UV e deste modo à mesma concentração de radicais hidroxilas é obtida utilizando uma concentração menor de íon ferroso.[20]

1.2.1.3. Processo eletro-Fenton

Durante o processo eletro-Fenton, peróxido de hidrogênio é gerado *in situ* por meio de redução catódica do oxigênio[24] em uma célula de três eletrodos: cátodo inerte, contra eletrodo estável e eletrodo de referência. As equações envolvidas no processo são: produção de Fe^{2+} pela redução de Fe^{3+} no cátodo:[24,28]

$$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+} \qquad (1.14)$$

e a redução de oxigênio a H_2O_2, no cátodo:

$$O_{2(g)} + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad (1.15)$$

Quanto maior a condutividade, melhor a eficiência do processo, para isso, é comum a adição de eletrólitos suporte que garantem esta alta condutividade, por exemplo, NaCl e Na_2SO_4.[1,28] Os precipitados de hidróxidos de ferro ($Fe(OH)_{n(s)}$) não se formam se a solução permanece abaixo de pH = 3.

O emprego de H_2O_2 como oxidante e a sua geração eletroquímica, evita os perigos associados com armazenamento e manuseamento deste oxidante, pois é gerado *in situ* e em concentração controlada.[24] Um dos materiais mais comuns para este tipo de processo eletro-Fenton é o cátodo de eletrodo dimensionalmente estável de composição nominal $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$, que apresenta longo tempo de vida.

Alguns estudos experimentais na literatura demonstraram que as melhores eficiências de degradação dependem de: densidade de corrente, pH,[28] concentração de eletrólitos, temperatura e fluxo de oxigênio.[29]

1.3. Quimiometria e planejamento experimental

A quimiometria utiliza ferramentas de trabalho provenientes da matemática [30,31], usando planejamentos do tipo fatorial, onde são investigadas as interações entre as variáveis e as respostas (dependentes). Com o planejamento fatorial, de número fixo de níveis (l) por cada número de variáveis independentes (m), se elabora o total de combinações de análises experimentais $N=l^m$.

Esses planejamentos são importantes, pois requerem poucos experimentos por fator estudado e ajudam a explorar a região de fator indicando a melhor direção para a elaboração dos experimentos. As vantagens deste método são: fixar um fator, e monitorar os outros, determinar termos lineares, quadráticos e de interação entre fatores para fazer uma boa otimização e interpretação de resultados.[32,33]

1.3.1. Superfície de resposta

A superfície de resposta é um modelo polinomial linear ou quadrático que pode descrever os resultados obtidos no momento de otimizar o sistema. Dessa forma, é possível encontrar a região da superfície considerada ótima,[34,35] segundo o planejamento que é regido pelo ajuste do modelo quadrático da equação:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_{12} + ... \quad (1.20)$$

Em que a Matriz X: coeficientes de contraste das variáveis, Matriz Y: valores das variáveis dependentes ou resposta obtida nos sistema, o valor de Y indica o vetor das respostas estimadas e b o vetor de regressão.

$$Y = X_b \tag{1.21}$$

O planejamento experimental que fornecerá a superfície de resposta através do modelo matemático deverá reunir menor número de experimentos e fornecer boas estimativas para os coeficientes.

1.4. Objetivos

Estudar a degradação de um disruptor endócrino (metilparabeno) utilizando três processos oxidativos avançados: Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton e avaliar a eficiência de degradação e mineralização do MP em cada processo.

As seguintes metas foram estabelecidas:

- Analisar a influência da concentração de H_2O_2;
- Analisar a influência da concentração de Fe^{2+};
- Analisar da influência de pH.
- Analisar a influência da temperatura;
- Analisar as densidades de correntes para o processo eletro-Fenton.

Capítulo 2

Experimental

Para a degradação do MeP avaliou-se os processos oxidativos avançados: Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton, os quais foram conduzidos com variações de concentrações dos reagentes: peróxido de hidrogênio, ferro(II), sulfato de sódio (utilizado como eletrólito de suporte), valores de pH e temperatura. O volume retirado para monitoramento foi inferior aos 10% da solução total.[25]

Os experimentos foram avaliados através de medidas de CLAE.[1] A mineralização significa o grau de conversão de carbono orgânico a CO_2, e foi avaliada por análises de COT.[27,36,37]

Na procura de um modelo cinético para a degradação do MeP, considerou-se que o decaimento da concentração do MeP segue um modelo cinético de pseudo primeiro ordem.[38] Considerando que a velocidade de reação de degradação com relação a concentração de MeP é igual à constante de velocidade de degradação.

$$-d[MeP]/dt = k[MeP] \quad (2.1)$$

Depois de fazer o tratamento matemático de integração nos limites de concentração inicial e final do MeP, em um tempo inicial e tempo final.

$$\ln([MeP]/[MeP]_o) = - k. t \quad (2.2)$$

Apresentam-se [MeP] no eixo “y” dependendo do tempo no eixo “x” onde se indica a degradação, e uma curva de ln ([MeP]/$[MeP]_0$) em função do tempo dá uma relação linear de inclinação “-k”,indica a constante de velocidade de degradação.[2,39]

2.1. Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados neste trabalho apresentam grau analítico P. A. Foram utilizados: metil parabeno ($C_8H_8O_3$, SIGMA- ALDRICH, 99. 9%); sulfato de ferro (II) heptahidratado ($FeSO_4.7H_2O$,Sigma-Aldrich, 99%); sulfato de sódio (Na_2SO_4, Sigma-Aldrich, 99%); peróxido de hidrogênio (H_2O_2, SYNTH, 29%m/m); hidróxido de sódio (NaOH, QHEMIS, 97%); ácido sulfúrico (H_2SO_4, PANREAC, 98%); sulfito de sódio (Na_2SO_3, VETEC, 99%); acetonitrila (CH_3CN, PANREAC, grau HPLC) e permanganato de manganês ($KMnO_4$, ECIBRA, 99%). Todas as soluções foram preparadas com água purificada (18,2 MΩ cm e 0,039 mg L^{-1} de C).

2.2. Reator químico

Para a degradação por Fenton e eletro-Fenton foi constituído um reator de bancada, segundo a Figura 2.1. A célula feita de vidro de 300 mL de volume, encamisada para o banho termostático para o controle da tempratura e tampa de politetafluoretileno com entradas para coleta de amostras, monitoramento de pH e encaixe para os eletrodos de platina (ânodo), eletrodo de ADE (cátodo) e eletrodo calomelano saturado (referência).

Para a degradação por foto-Fenton foi utilizado um reator de bancada, segundo a Figura 2.2. A célula feita de vidro de 500 mL de volume, encamisado para o banho termostático para o controle da temperatura e tampa de politetafluoretileno com entradas para coleta de amostras, monitoramento de pH e o tubo de quartzo (2,5 cm de diâmetro por 15 cm de comprimento) onde coloca-se a lâmpada de vapor de mercúrio Philips,TUV4W-g4t5 na faixa UV-C, sem bulbo externo. Todas as análises foram realizadas sob agitação constante com ajuda de um agitador magnético.

2.3. Procedimentos experimentais

Os experimentos de degradação apresentados foram realizados com muito cuidado seguindo os procedimentos estabelecidos na literatura estudada. Foram aplicadas concentrações iniciais de 100 mg L^{-1} (0,65 mmol L^{-1}) do MeP, correspondente a 63,1 mg L^{-1} de COT. Pois estão dentro da faixa do analise de COT e CLAE.

2.3.1. Degradações de MeP

A degradação do MeP foi estudada empregando-se vários processos oxidativos: Fenton, assistido com radiação UV (foto-Fenton) e em uma célula eletroquímica (eletro-Fenton).

2.3.1.1. Degradação de MeP pelo processo Fenton

A reação foi realizada segundo a configuração da Figura 2.1 à temperatura ambiente em uma célula de 300 mL contendo 100 mg L^{-1} de MeP, onde se avalia a influência da concentração entre 1-62 mg L^{-1} de sulfato de ferro (II) e a faixa de pH de 2 até 8. O pH foi ajustado usando 1,0 mol L^{-1} de ácido sulfúrico e com 1,0 mol L^{-1} de hidróxido de sódio, com agitação constante. A reação foi iniciada pela adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em solução e todos os experimentos são apresentados na Tabela 2.1.[21] Uma alíquota de 0,1 mL foi retirada a cada minuto durante 60 minutos para determinar as concentrações finais de MeP na solução. Para evitar a reação do peróxido de hidrogênio remanescente após as degradações, adicionou-se 100 µL de 0,01 mol L^{-1} de solução de sulfito de sódio.[27] Depois foram injetadas no CLAE para a determinação da concentração de MeP a cada tempo.[40]

A Tabela 2.1 apresenta as condições experimentais de dosagem dos reagentes envolvidos na reação de Fenton, além do pH e temperatura operacional. Essas dosagens são planejadas para a determinação das constantes cinéticas de degradação.

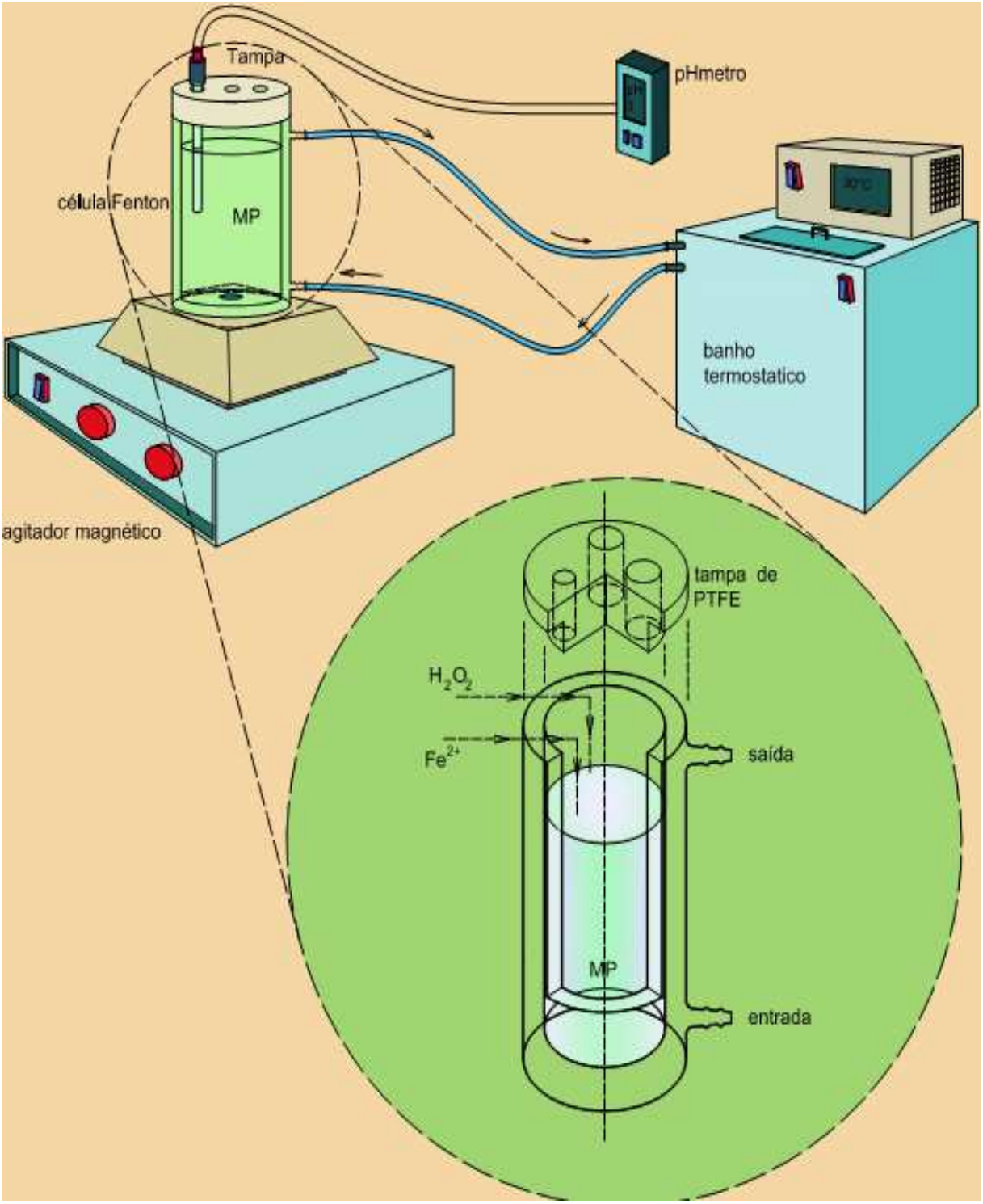


Figura 2.1- Representação do sistema utilizado para a degradação do MeP pelo processo Fenton.

Tabela 2.1 – Condições experimentais da degradação do MeP pelo processo de Fenton

Fe^{2+} / mg L^{-1}	H_2O_2 / mg L^{-1}	pH	Temperatura / °C
4	62	3	30
16	62	3	30
28	62	3	30
33	62	3	30
40	62	3	30
52	62	3	30
62	62	3	30
16	8	3	30
16	16	3	30
16	32	3	30
16	50	3	30
16	56	3	30
16	62	2	30
16	62	4	30
16	62	5	30
16	62	7	30
16	62	8	30
16	62	3	20
16	62	3	25
16	62	3	35
16	62	3	40

2.3.1.2. Degradação de MeP pelo processo foto-Fenton

Os ensaios foram realizados segundo a configuração da Figura 2.2 com 500 mL de solução de 100 mg L^{-1} de MeP a pH = 3, com agitação constante e em célula de vidro encamisada pela circulação externa de água para manter temperatura constante. [27]

Foi utilizada uma lâmpada de mercúrio (Philips, TUV4W-g4t5 na faixa UV-C) dentro de um revestimento de quartzo. Utilizaram-se concentrações de 1 a 16 mg L^{-1} de Fe^{2+}.

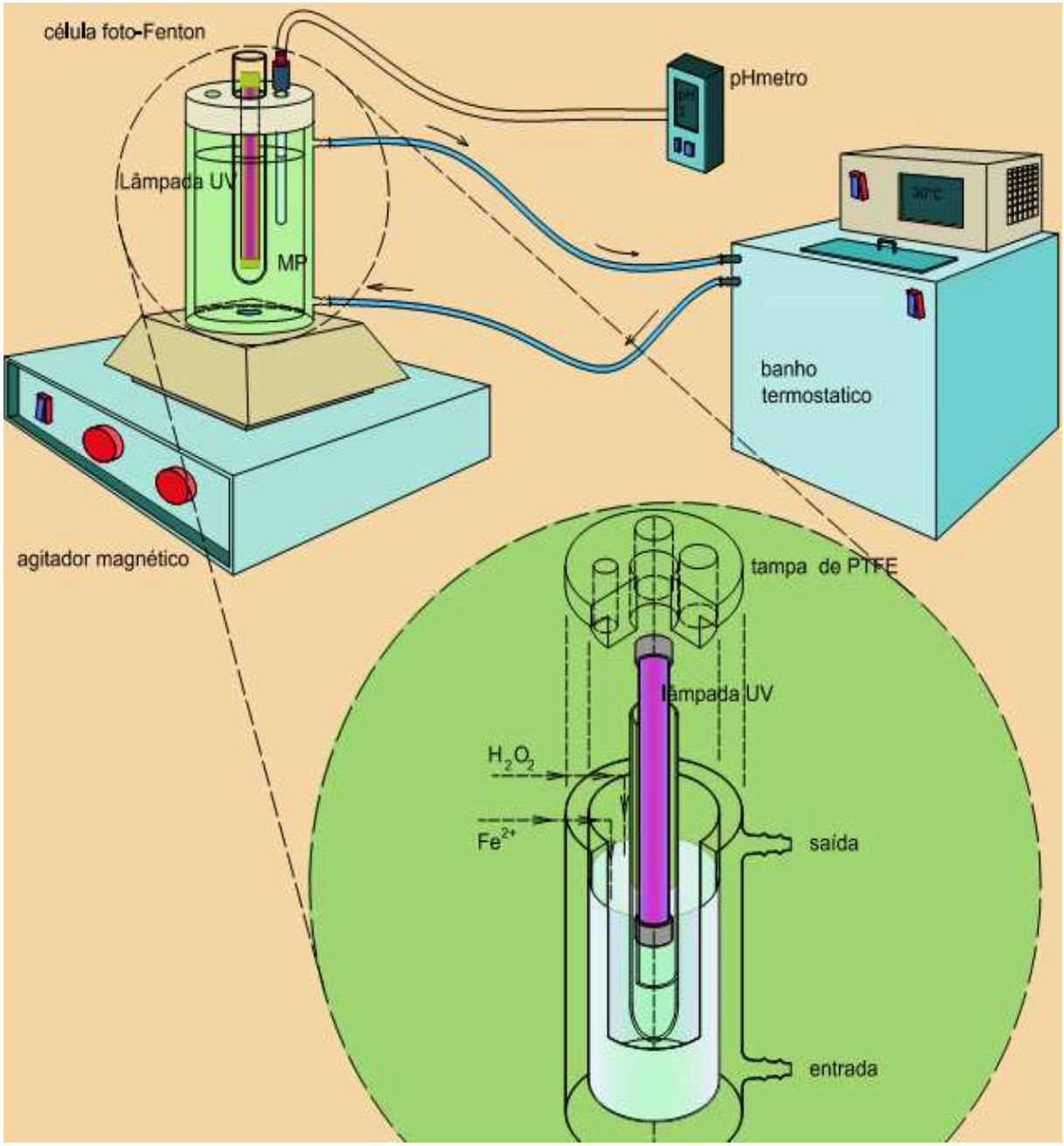


Figura 2.2- Representação do sistema utilizado para a degradação do MeP pelo processo foto-Fenton.

A influência do uso da lâmpada de UV de 4 W foi avaliada seguindo as condições experimentais da Tabela 2.2, com apresentação dos dosagens dos reagentes envolvidos na reação de Fenton: concentração do Fe^{2+} e as concentrações finais de H_2O_2, no momento das adiciones foram a quarta parte da concentração total adicionadas cada 4 minutos, além do pH e temperatura operacional. Essas dosagens são planejadas para a determinação das constantes cinéticas de degradação.

Tabela 2.2 – Condições experimentais da degradação do MeP pelo processo de foto-Fenton

Fe^{2+} / mg L^{-1}	H_2O_2 / mg L^{-1}	pH	Temperatura / °C
1	52	3	30
2	52	3	30
3	52	3	30
4	52	3	30
4	32	3	30
4	62	3	30
4	72	3	30
4	52	2,4	30
4	52	2,7	30
4	52	3,3	30
4	52	3,6	30
4	52	3	20
4	52	3	25
4	52	3	35
4	52	3	40

2.3.1.3. Degradação de MeP pelo processo eletro-Fenton

Os ensaios foram conduzidos segundo a configuração da Figura 2.3 com agitação constante por 30 minutos e realizados em célula de vidro de capacidade de 300 mL encamisada para manter a temperatura constante. Utilizou-se um potenciostato/galvanostato (Autolab, Metrohm modelo SPGSTAT) com eletrodo de trabalho no cátodo de eletrodo dimensionalmente estável (ADE), eletrodo de platina (ânodo) e eletrodo de referência (calomelano saturado).[21] Onde primeiro foi verificada a produção de H_2O_2 aplicando-se diferentes densidades de corrente, borbulhando ar constantemente. Depois de obter a corrente ótima para a produção de H_2O_2 foi adicionado 100 mg L^{-1} de MeP e se faz a avaliação da concentração de Fe^{2+} e pH = 3,[6] todos os dosagens dos reagentes e condições dos experimentos são apresentados na Tabela 2.3. Depois de produzir a quantidade de peróxido de hidrogênio pela eletrólise na célula, a degradação de MEP depende de fatores como densidade de corrente, concentrações de Fe^{2+}, H_2O_2, temperatura e pH se apresentam as condições para a degradação na Tabela 2.4.

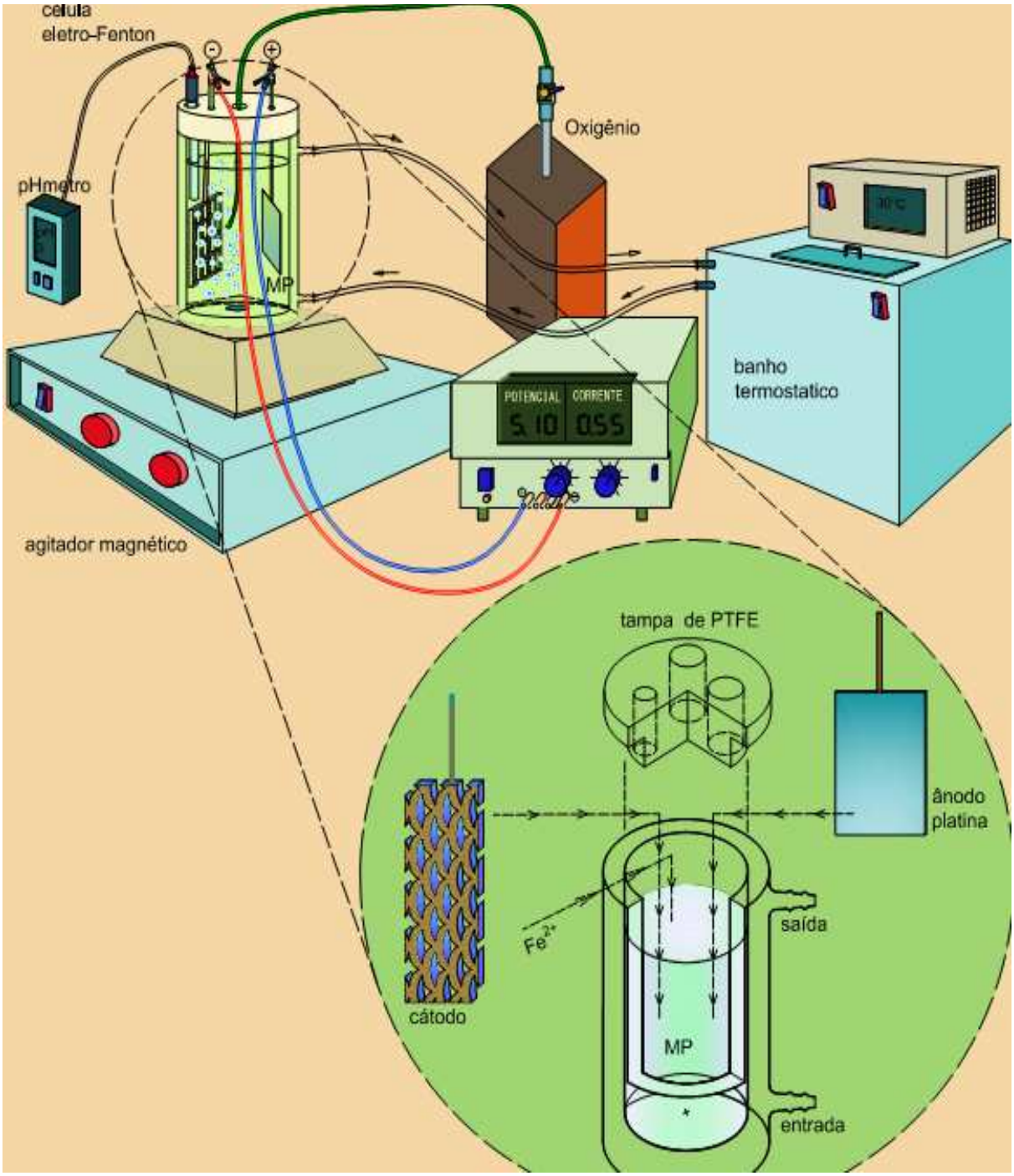


Figura 2.3 – Representação do sistema utilizado para a degradação do MeP pelo sistema eletro-Fenton.

2.3.2. Monitoramento

As seguintes técnicas analíticas foram utilizadas no monitoramento das degradações do MeP: cromatografia líquida de alta eficiência, análises de carbono orgânico total, espectrofotometria UV-visível.[1,41,42]

Tabela 2.3 – Condições experimentais para produção de peróxido de hidrogênio na célula

Densidade de corrente (j) / mA cm^{-2}	Na_2SO_4 / mol L^{-1}	pH	Temperatura /°C
5	0,05	3	30
15	0,05	3	30
25	0,05	3	30
35	0,05	3	30
45	0,05	3	30
25	0,01	3	30
25	0,02	3	30
25	0,10	3	30
25	0,20	3	30
25	0,05	2,6	30
25	0,05	2,8	30
25	0,05	3,2	30
25	0,05	3,4	30

Tabela 2.4 – Condições experimentais da degradação do MeP pelo processo de eletro-Fenton

Densidade de corrente (j) / mA cm^{-2}	Fe^{2+} / mg L^{-1}	pH	Temperatura / °C
25	1	3	30
25	2	3	30
25	3	3	30
25	4	3	30
25	4	3	20
25	4	3	25
25	4	3	35
25	4	3	40

2.3.2.1. Espectroscopia na região Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

O acompanhamento do perfil espectrofotométrico das amostras foi realizado em espectrofotômetro Shimadzu UV-2401, monitorando-se a região compreendida entre 200 e 400 nm. Todas as medidas foram realizadas em uma cela de fluxo de quartzo comercial da Hellma com caminho óptico de 1,0 cm. A curva de calibração das Absorbâncias(254 nm) vs. Concentração foi obtida para o monitoramento.

Tabela 2.5 – Condições experimentais para detecção de MeP com CLAE

Parâmetro	Unidades
Fase móvel (v/v)	Acetonitrila: água=40:60
Comprimento de onda	254 nm
Volume injetado	20 µL
Fluxo	1mL min^{-1}
Coluna	C_{18}
Temperatura de Coluna	30°C
Tempo de retenção	3,6 min.

2.3.2.2. Cromatografia liquida de alta eficiência-CLAE/UV

As concentrações de MeP nas amostras foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As análises cromatográficas foram realizadas num cromatógrafo VP Shimadzu-LC-10A, detector UV-Vis VP Shimadzu-SPD-10, sistema de controle VP-Shimadzu-CL-10A, forno da coluna VP-Shimadzu-CTO-10AS. O método foi validado para a exatidão, precisão e linearidade no intervalo de 0,1-100 mg L^{-1}. As áreas do pico da amostra do padrão foram utilizadas para calcular a concentração de MeP nas amostra.[10,42] As amostras de degradação de MeP foram analisadas com as seguintes condições da Tabela 2.5.

2.3.2.3. Carbono orgânico total (COT)

A verificação da taxa de mineralização das soluções foi feita através da quantificação do carbono orgânico total (COT). As análises para obtenção da concentração de carbono orgânico foram conduzidas no equipamento TOC modelo COT-V_{CPH} analizer-SHIMADZU equipado com detector infravermelho não dispersivo (NDIR). Os compostos orgânicos da solução de MeP foram completamente convertidos em dióxido de carbono através de persulfato de sódio (P99. 5%, Fluka) e depois quantificados pelo detector. Concentrações de COT foram determinados diretamente sem diluição da amostra nas faixas de medição (0-100 mg L^{-1}), calibrado previamente pelas soluções padrões de ftalato de potássio.[6,43]

Foram injetadas 50 µL das amostras na câmara de reação de 680°C as quais são convertidos em CO_2, por um catalisador de oxidação. O carbono total (CT) é medido, como também o carbono inorgânico (CI), e o conteúdo final de carbono orgânico total (COT) são obtidos pela diferença destas duas medidas.

2.3.3. Planejamento fatorial

Os planejamentos foram feitos com o planejamento fatorial 3^{4-1}, apresentando variáveis independentes: concentrações de ferro (II), peróxido de hidrogênio, temperatura e pH em três níveis cada um, e a variável utilizada para o cálculo da superfície de resposta foi a constante cinética (k) de degradação de MeP. Os cálculos para ajuste da superfície foram feitos com auxilio do software *Statistics7*®. Após obter as equações, as superfícies de resposta foram construídas a fim de se observar as melhores respostas para os processos de degradação.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentadas as análises realizadas para estudar as eficiências de degradação avaliando os efeitos dos parâmetros envolvidos nos processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton.

3.1. Degradação de MeP pelo processo Fenton

Os resultados de concentração do MeP obtidos por CLAE são usados para determinar as melhores condições de degradação. A mineralização obtida por análises de COT é um parâmetro que foi utilizado para calcular a eficiência do tratamento.

Os principais efeitos que modificam o processo são: concentração de Fe^{2+}, H_2O_2, pH e temperatura. Por isso essas variações foram analisadas para determinar as eficiências de cada processo de degradação do MeP.

3.1.1. Efeito da concentração de Fe^{2+} na degradação de MeP pelo processo Fenton

Depois de avaliar muitos experimentos exploratórios pelo processo Fenton, as degradações foram realizadas em faixas consideradas acessíveis e reprodutíveis; Os seguintes parâmetros foram fixados: concentração inicial de 100 mg L^{-1} de MeP, 62 mg L^{-1} de H_2O_2, pH = 3, temperatura de 30°C e agitação magnética constante, a concentração de Fe^{2+} foi variada entre 4 e 52 mg L^{-1} de acordo com os resultados sugeridos na literatura.[44] Os gráficos da Figura 3.1 apresentam as curvas de degradações com suas respectivas tendências cinéticas.

Depois de fazer os tratamentos estatísticos a Tabela 3.1 apresenta as constantes cinéticas de degradação de pseudo primeira ordem de cada um dos experimentos, com suas linearidades correspondentes. A curva que tem uma maior degradação é o experimento realizado com 16 mg L^{-1} de Fe^{2+} (k = 0,262 min^{-1}).

A tendência de aumento de concentração superior de 33 mg L^{-1} de Fe^{2+} faz com que a degradação seja em maior tempo. Essa tendência indica que houve um excesso de Fe^{2+} para a quantidade de 52 mg L^{-1} de H_2O_2, produzindo uma menor quantidade de radicais hidroxilas. Segundo a equação 2, o Fe^{2+} reage com o H_2O_2, e depois o excesso de Fe^{2+} pode reagir com os radicais hidroxilas produzidos (eq. 1.5) e também com os radicais hidroperoxilas (eq. 1.6) diminuindo a concentração efetiva dos oxidantes para degradar o MeP. Também o Fe^{3+} residual abundante pode reagir com o H_2O_2 diminuindo a degradação, pois eles formam os radicais hidroperoxilas, os quais são menos oxidativos do que os radicais hidroxilas. Além do quase todo o consumo de H_2O_2, onde essas moléculas orgânicas tem clivagem de suas ligações insaturadas e de anéis aromáticos que reagem por adição eletrofílica (eq. 1.3), e na seguinte etapa reage o Fe^{3+} com H_2O_2 (eq. 1.4) onde os radicais hidroperoxilas ($^{\bullet}O_2H$), além dos radicais hidroxilas reagem com as moléculas de MeP e outros intermediários que foram produzidos, segundo a equação 2.3.[5]

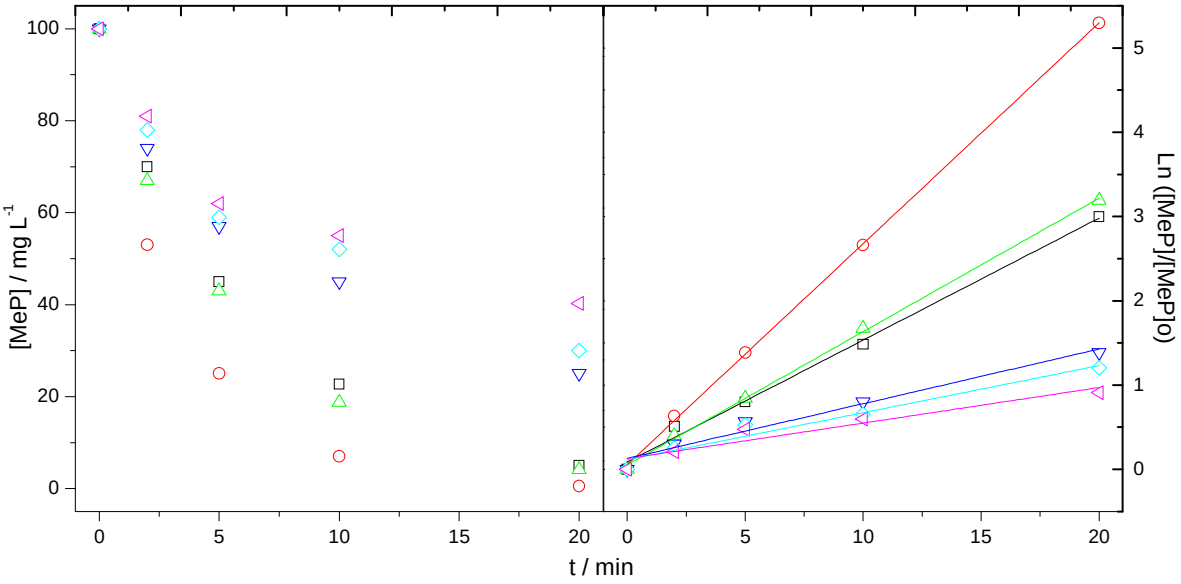


Figura 3.1 – Variação da concentração de MeP em função do tempo de tratamento e determinação de curva cinética de pseudo 1ª ordem em diferentes concentrações de Fe^{2+}: 4 (■), 16(●), 28(▲), 33(▼), 40(♦) e 52(◄) mg L^{-1} para o processo Fenton (condições: 62 mg L^{-1} de H_2O_2, 30°C, pH = 3 e agitação constante).

Tabela 3.1 - Constantes cinéticas de degradações de 100 mg L^{-1} de MeP no processo Fenton, com 62 mg L^{-1} de H_2O_2, 30°C, pH = 3, agitação constante e variando a concentração de Fe^{2+}(de 4 a 52 mg L^{-1})

Fe^{2+} / mg L^{-1}	Constante de degradação (k) / min^{-1}	Coeficiente de linearidade (R^2)
4	0,144	0,9929
16	0,262	0,9994
28	0,158	0,9988
33	0,064	0,9612
40	0,055	0,9475
52	0,042	0,8876

Assim, neste caso, as reações de degradação dos compostos orgânicos ocorrem segundo as seguintes equações [4]:

$$ROH + {}^{\bullet}OH \rightarrow RO^{\bullet} + H_2O \quad (3.1)$$

$$R\text{–}COOH + {}^{\bullet}OH \rightarrow R\text{–}COO^{\bullet} + H_2O \rightarrow R^{\bullet} + CO_2 + H_2O \quad (3.2)$$

$$R\text{–}COO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow R\text{–}COOH + {}^{\bullet}O_2H \quad (3.3)$$

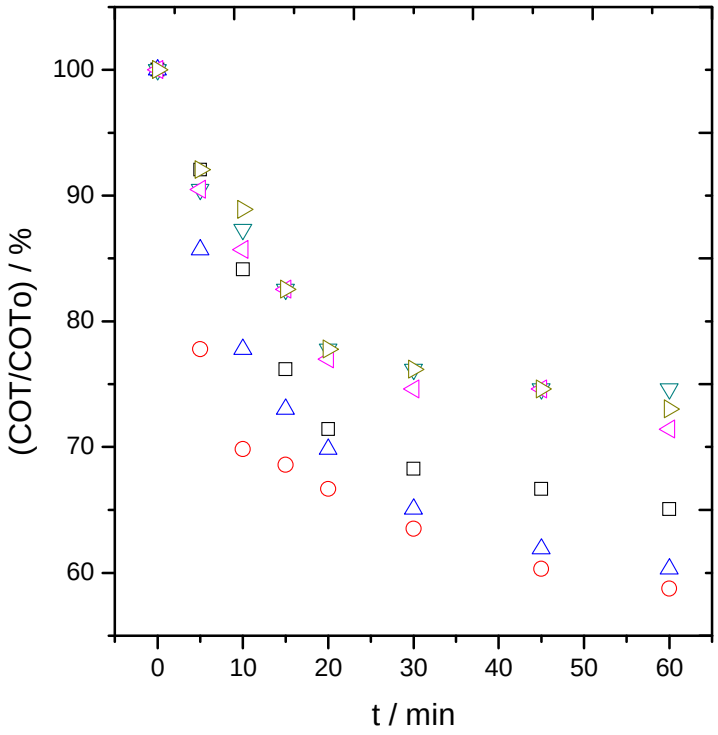


Figura 3.2 – Curvas das mineralizações de 100 mg L^{-1} de MeP (63 mg L^{-1} de COT) no processo Fenton com 62 mg L^{-1} de H_2O_2, pH = 3, 30°C e variando as concentrações de Fe^{2+} em: 4 (■), 16(●), 28(▲), 33(▼), 40(◀) e 52(▶) mg L^{-1}.

Na Figura 3.2 apresentam-se os resultados obtidos da mineralização por COT quando 100 mg L^{-1} de MeP reagem com os radicais hidroxila produzidos com 62 mg L^{-1} de H_2O_2, a 30°C, pH = 3, avaliando a variação de concentração de Fe^{2+}.

Para estas análises de mineralização de 100 mg L^{-1} de MeP em 20 minutos de tratamento observa-se que foi de 33, 25 e 22 % de remoção de COT usando 16, 28 e 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, respectivamente.

A mineralização continua até os 60 minutos e obtêm-se 40, 38 e 32 % de remoção de COT usando 16, 28 e 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, respectivamente. Nota-se que não se alcança a mineralização completa, pois ainda tem compostos orgânicos intermediários da degradação de MeP. Nestes casos, à medida que aumenta a concentração de Fe^{2+}, que atuam como sequestrantes de radicais hidroxilas, diminui o poder oxidante para a mineralização total do MeP e seus subprodutos formados durante a degradação.

3.1.2. Efeito da concentração de H_2O_2 na degradação de MeP pelo processo Fenton

Para avaliar o efeito da concentração de H_2O_2 no processo Fenton foram realizadas as degradações de MeP (100 mg L^{-1}), mantendo constante a concentração de 16 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 30 °C, pH = 3, agitação e variando as concentrações iniciais de H_2O_2 entre 8 e 62 mg L^{-1}. Para estas análises de 20 minutos comparamos diferentes experimentos apresentados na Figura 3.3.

Os resultados das melhores degradações e dos menores tempos de degradação são observados quando se aumenta a concentração de H_2O_2, mantendo-se constante a concentração de 16 mg L^{-1} de Fe^{2+}. As constantes cinéticas de degradação de MeP são apresentadas na seguinte Tabela 3.2 com seus respectivos valores de linearidade.

Pode-se observar que os experimentos de 62, 56, e 50 mg L^{-1} de H_2O_2 com constantes cinéticas de degradação de 0,262, de 0,193 e 0,150 min^{-1}, respectivamente, são as melhores condições para se obter uma boa degradação. Escolheu-se trabalhar com 62 mg L^{-1} de H_2O_2 porque a degradado MeP chegando aproximadamente 99%.

No momento em que o peróxido de hidrogênio reage com os cátions de ferro na solução ocorre a produção dos radicais hidroxila que degradam as moléculas de MeP, conseguindo uma boa razão mássica de estes reagentes: $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$: 16/64, nos outros casos se tem menor degradação porque o excesso de cátions de ferro(II) reage sequestrando os radicais hidroxilas (eqs. 1.5 e 1.6). Depois os cátions de Fe^{3+} reagem com os radicais hidroperoxilas (eq. 1.7) em conclusão diminui a quantidade de radicais hidroxila para reagir com o MeP. Quando o H_2O_2 está em excesso pode ocorrer uma reação paralela, que diminui a ração de degradação da matéria orgânica, isso ocorre porque o H_2O_2 em excesso reage capturando radicais hidroxilas.[1]

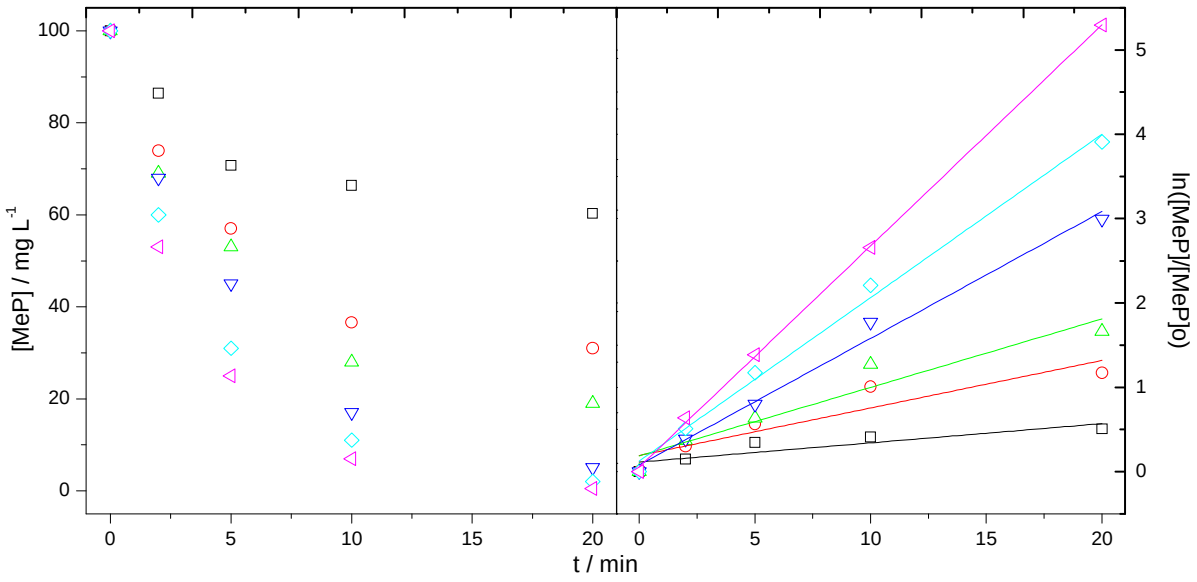


Figura 3.3 - Variação da concentração de MeP em função do tempo de tratamento e determinação de curva cinética de pseudo 1ª ordem em diferentes concentrações de H_2O_2: 8 (■), 16(●), 32(▲), 50(▼), 56(♦) e 62(◀) mg L^{-1} para o processo Fenton (condições: 16 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 30°C, pH = 3 e agitação constante).

Tabela 3.2 - Constantes cinéticas de degradações de 100 mg L^{-1} de MeP no processo Fenton, com 16 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 30 °C, pH = 3, agitação constante e variando a concentração de H_2O_2 (de 8 a 62 mg L^{-1})

H_2O_2 / mg L^{-1}	Constante de degradação (k) / min^{-1}	Coeficiente de linearidade (R^2)
8	0,022	0,7872
16	0,056	0,8176
32	0,080	0,9000
50	0,150	0,9882
56	0,193	0,9934
62	0,262	0,9994

Na Figura 3.4 apresentam-se as curvas de mineralização quando a concentração de 100 mg L^{-1} de MeP é tratado com 16 mg L^{-1} de Fe^{2+}, a 30°C, pH 3, variando a concentração de H_2O_2.

Nota-se que, nos primeiros 20 minutos de tratamento de 100 mg L^{-1} de MeP ocorre 33, 26 e 22 % de remoção de COT quando utilizado 62, 56 e 50 mg L^{-1} de H_2O_2, respectivamente (tempo onde ocorre a degradação de MeP). Quando o processo é prolongado até 60 minutos observa-se 40, 30 e 25 % de remoção de COT com 62, 56, 50 mg L^{-1} de H_2O_2, respectivamente.

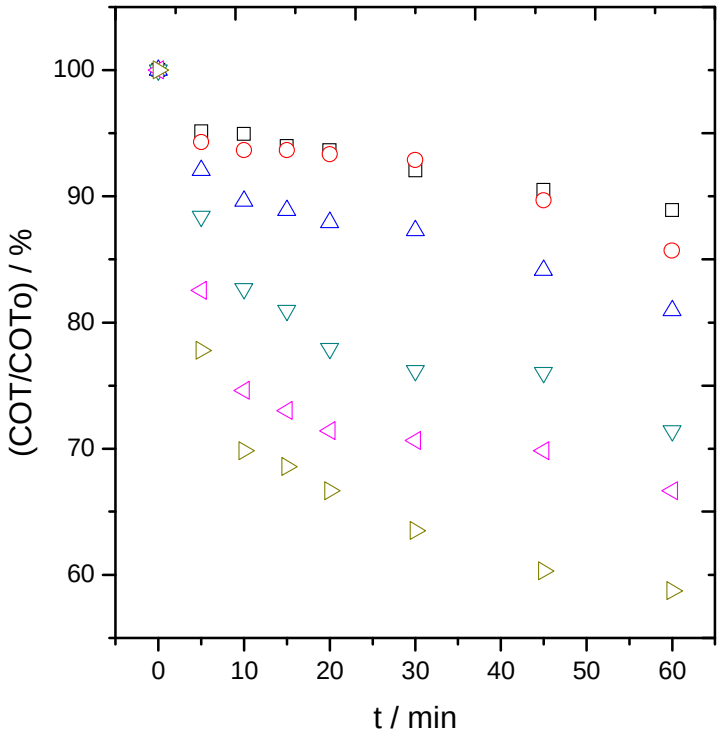


Figura 3.4 – Curvas das mineralizações de 100 mg L^{-1} de MeP (63 mg L^{-1} de COT) no processo Fenton com 16 mg L^{-1} de Fe^{2+}, pH = 3, 30°C e variando as concentrações de H_2O_2 em: 8 (■), 16(●), 32(▲), 50(▼), 56(◀) e 62(▶) mg L^{-1}.

Porém, em apenas 20 minutos há a degradação do MeP, depois a concentração o MeP permanece praticamente constante. Após 20 minutos há degradação de subprodutos formados durante o processo Fenton, isto se observa com o decaimento de remoção de COT da solução. Então para as condições de degradação pode-se sugerir uma proporção mássica entre Fe^{2+}/MeP: 0,16 e para Fe^{2+}/H_2O_2: 0,25.

3.1.3. Efeito do pH na degradação de MeP pelo processo Fenton

Outro fator que influencia a degradação de MeP é o pH da solução, pois no momento de reagir o H_2O_2 com Fe^{2+} estes devem estar na melhor condição para reação. Na Figura 3.5 se apresentam as curvas de degradação para analisar o efeito do pH na degradação dos experimentos com condições de 100 mg L^{-1} de MeP, 16 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 62 mg L^{-1} de H_2O_2 e 30°C com adição de acido sulfúrico ou hidróxido de sódio para chegar a diferentes pH iniciais.

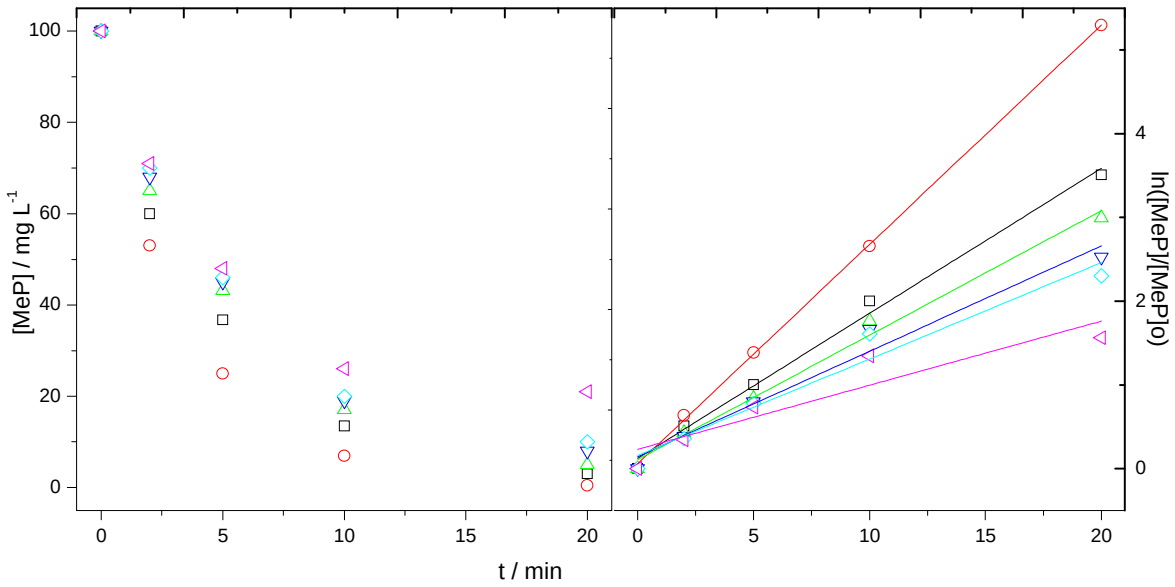


Figura 3.5 – Variação da concentração de MeP em função do tempo de tratamento e determinação de curva cinética de pseudo 1ª ordem em diferentes pH: 2 (■), 3(●), 4(▲), 5(▼), 7(♦) e 8(◄) para o processo Fenton (condições: 16 mg L^{-1} de Fe^{2+},62 mg L^{-1} de H_2O_2, 30°C e agitação constante).

Tabela 3.3 - Constantes cinéticas de degradações de 100 mg L^{-1} de MeP no processo Fenton, com 16 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 62 mg L^{-1} de H_2O_2, 30 °C, agitação constante e variando o pH (de 2 a 8)

pH	Constante de degradação (k)/ min^{-1}	Coeficiente de linearidade (R^2)
2	0,173	0,9921
3	0,262	0,9994
4	0,148	0,9885
5	0,125	0,9658
7	0,115	0,9460
8	0,076	0,8205

Depois de fazer os tratamentos estatísticos calcularam-se as constantes cinéticas de degradação de MeP a diferentes valores de pH, que estão apresentados na Tabela 3.3 indicando a linearidade para cada um.

A melhor degradação para os 100 mg L^{-1} de MeP aconteceu no pH 3 com constante de degradação k = 0,262 min^{-1} que indica uma reação com cinética de pseudo primeira ordem, depois o pH 2 com k = 0,173 min^{-1}, segundo a Figura 3.5 onde a variação de pH na solução se consegue 99% de degradação em 20 minutos. Nessa faixa de pH 2 a 3 os cátions de ferro ainda são adequados para a reação além do que os íons hidroxila produzidos (eq. 1.2) reagem com a concentração de

íons H^+ (pH = 3) formando moléculas de água. Poderia se realizar a pH 2 as degradações, onde as desvantagens seriam que as concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila (eq. 1.1) e que o cátion de ferro seria solvatado por íons H^+ e formando um complexo de ferro, inibido a reação de Fenton.[38]

Analisando os valores da Tabela 3.3 observa-se que os experimentos com valores de pH > 3 indicam que a diminuição do valor da constante de degradação é devido à formação de precipitados de hidróxido de Fe^{2+} ou de Fe^{3+} em todas suas formas ($Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ e $Fe_2O_3.nH_2O$) que inibem a reação com H_2O_2 [27,45], além de decompor cataliticamente o H_2O_2 em O_2 e H_2O[20] diminuindo a produção de radicais hidroxila. É por isso que se considera que as reações de degradação utilizando o processo Fenton não são consideradas como um modelo cinético de primeira ordem; e sim de pseudo primeira ordem.

Para analisar o efeito do pH na mineralização, realizaram-se experimentos nas seguintes condições: fixando 100 mg L^{-1} de MeP (63 mg L^{-1} de COT), com 16 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 62 mg L^{-1} de H_2O_2, agitação constante e 30°C e variando o pH no tempo de 60 minutos. As curvas são apresentadas na Figura 3.6.

Observa-se que a melhor mineralização, ocorre quando o experimento foi realizado em pH 3, no qual ocorre 33% de remoção de COT nos primeiros 20 minutos e 40% de remoção de COT em 60 minutos. O próximo que tem boa mineralização é em pH 2, atingindo 23% de remoção COT nos primeiros 20 minutos e 31% de remoção de COT em 60 minutos. Por isso considera-se uma faixa de trabalho de pH 2 a 3.Depois de 20 minutos de degradação o processo Fenton continua degradando os produtos intermediários formados, conseguindo diminuir os valores de COT.

Os experimentos que apresentaram 17, 13, 12 e 11% de remoção de COT nos 60 minutos correspondem a pH 4, 5, 7 e 8 respectivamente, indicando uma menor porcentagem de mineralização. Esse efeito negativo se deve aos cátions de ferro encontram-se na forma de precipitados de hidróxidos de ferro ($Fe(OH)_2$ e $Fe(OH)_3$) e não conseguiram reagir completamente com o peróxido de hidrogênio.[4]

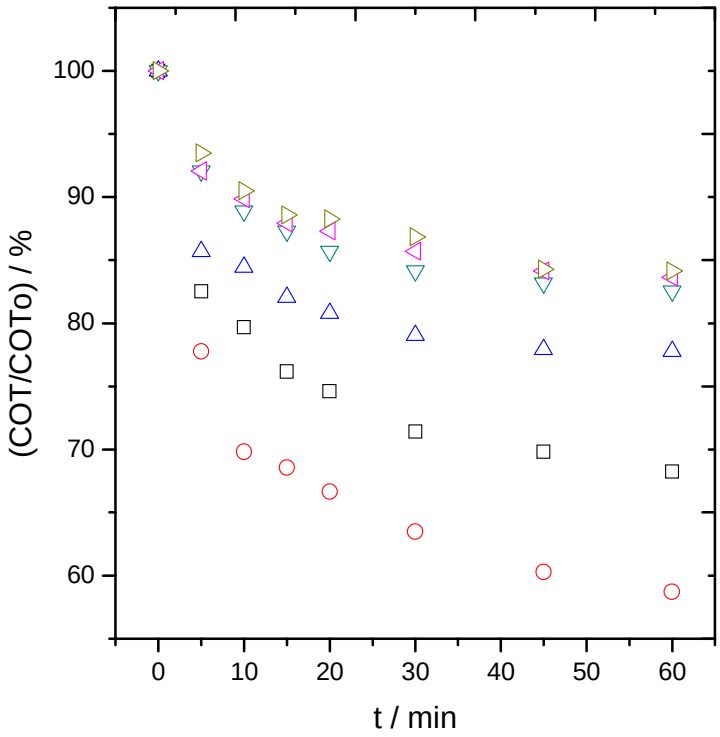


Figura 3.6 – Curvas das mineralizações de 100 mg L^{-1} de MeP (63 mg L^{-1} de COT) no processo Fenton com 16 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 62 mg L^{-1} de H_2O_2, 30°C e variando ao pH em: 2 (■), 3(●), 4(▲), 5(▼), 7(◀) e 8(▶).

3.1.4. Efeito da temperatura na degradação de MeP pelo processo Fenton

A influência da temperatura na degradação de MeP também foi estudada. Para determinar a melhor constante de degradação de 100 mg L^{-1} de MeP foram fixadas os valores de 16 mg L^{-1} Fe^{2+}, e 62 mg L^{-1} de H_2O_2 e pH 3, durante o processo variando as temperaturas de 20, 25, 30, 35 e 40°C (estas temperaturas foram mantidas com ajuda de um banho termostático) onde os resultados são apresentados na Figura 3.7.

As melhores degradações de MeP foram em temperaturas de 30, 25 e 35°C com 99, 96 e 93% de eficiência, respectivamente. Para o estudo da cinética de degradação analisaram-se os dados da Tabela 3.4 depois de fazer os cálculos estatísticos. A temperatura ótima foi de 30°C, seguidas de 25°C e 35°C, com constantes cinéticas de degradação de 0,262, 0,197 e 0,144 min^{-1} respectivamente, pois segue a reação de primeira ordem em todos os casos com boa linearidade. No caso de 40°C o peróxido de hidrogênio começa a sua decomposição catalítica em água e oxigênio impedindo a formação de $^{\bullet}OH$ e diminuindo a sua eficiência na degradação de Fenton.[20]

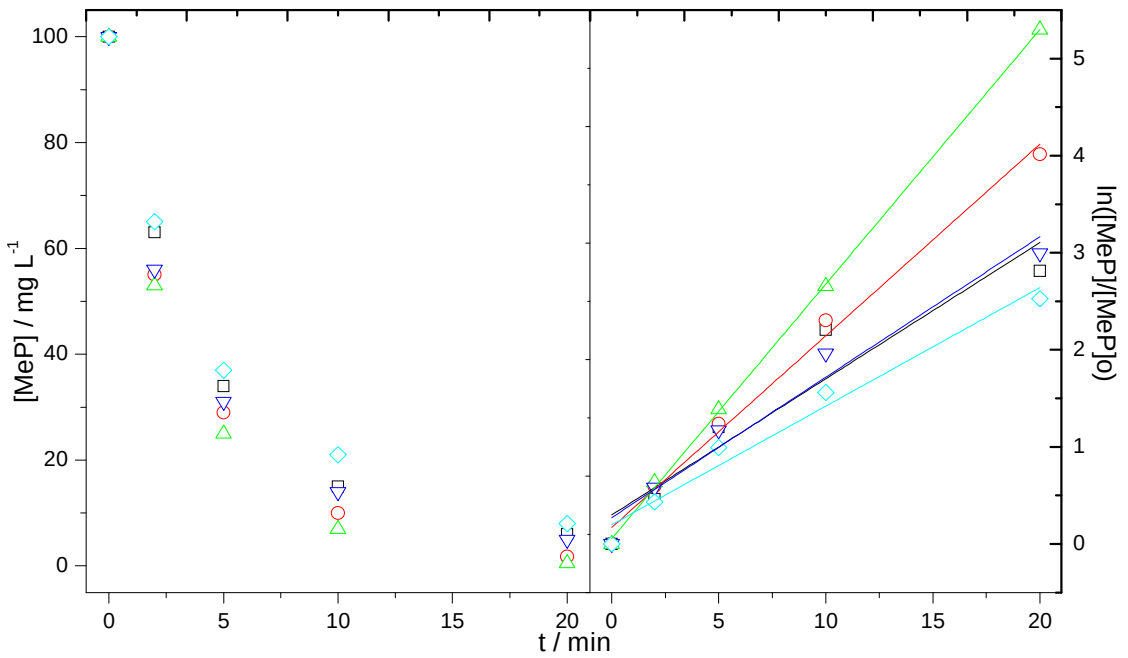


Figura 3.7 - Variação da concentração de MeP em função do tempo de tratamento e determinação de curva cinética de pseudo 1ª ordem em diferentes temperaturas: 20 (■), 25 (●), 30 (▲), 35 (▼) e 40(♦) °C para o processo Fenton (condições: 16 mg L^{-1} de Fe^{2+},62 mg L^{-1} de H_2O_2, pH = 3 e agitação constante).

Tabela 3.4 - Constantes cinéticas de degradações de 100 mg L^{-1} de MeP no processo Fenton, com 16 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 62 mg L^{-1} de H_2O_2, pH = 3, agitação constante e variando as temperaturas (de 20ª 40 °C)

Temperatura / °C	Constante de degradação (k)/min^{-1}	Coeficiente de linearidade (R^2)
20	0,140	0,9026
25	0,197	0,9904
30	0,262	0,9994
35	0,144	0,9529
40	0,122	0,9635

Analisando o efeito da temperatura na mineralização, avaliaram-se as curvas apresentadas na Figura 3.8 durante os 60 minutos de mineralização. Nota-se que a melhor mineralização de 63 mg L^{-1} de COT acontece em 30 °C, pois atinge aproximadamente 33 % de remoção de COT nos primeiros 20 minutos (degradação completa de MeP) e 40% de remoção de COT em 60 minutos. O comportamento semelhante ocorre para as temperaturas 25 e 35 °C.

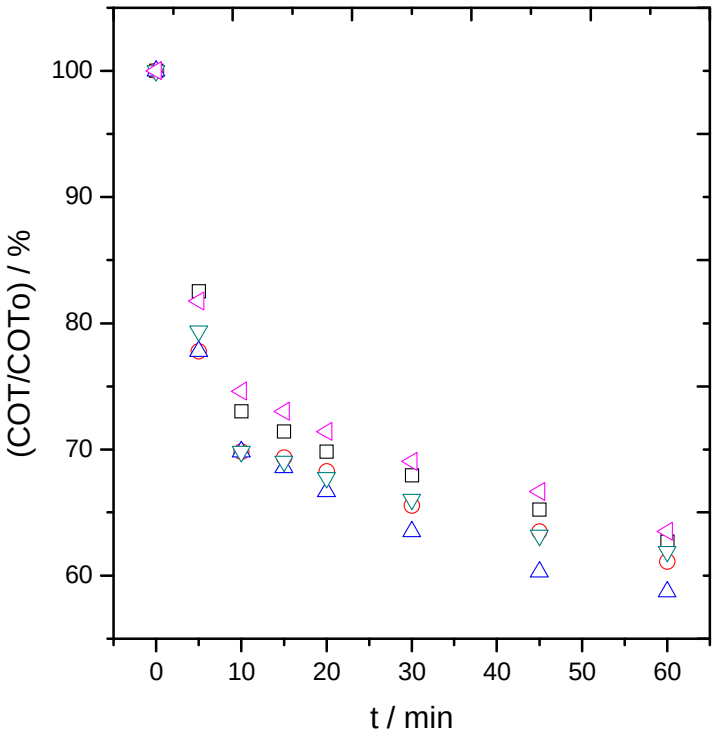


Figura 3.8 – Curvas das mineralizações de 100 mg L^{-1} de MeP (63 mg L^{-1} de COT) no processo Fenton com 16 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 62 mg L^{-1} de H_2O_2, pH = 3 e variando a temperatura em: 20 (■), 25 (●), 30 (▲), 35 (▼) e 40 (◀) °C.

3.1.5. Discussão geral da degradação de MeP pelo processo Fenton

De acordo com a razão $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, pH e temperatura o processo Fenton funciona de acordo com as condições empregadas. Pode-se concluir que a melhor degradação em 20 minutos é com 16 mg L^{-1} de Fe^{2+} com constante de degradação de k = 0,262 min^{-1}, o maior valor obtido. Por isso a formulação adequada corresponde à razão (mg L^{-1}) de $[MeP]:[Fe^{2+}]:[H_2O_2]$ é 100:16:62. As constantes cinéticas de degradação obtidas nas experimentações correspondem aos sugeridos pela literatura.[40]

Assim na literatura se tem muitas experiências via processos Fenton, dentro das quais: para degradação de águas residuais que contem contaminantes orgânicos usaram 5 mg L^{-1} de Fe^{2+} ou compósitos FeO/Fe_3O_4 e homogeneizada com H_2O_2 (10, 25 ou 50 mg L^{-1}) após o tempo de tratamento, o pH 3 ótimo pois o Fe^{3+} é solúvel em água.[1] Também para a degradação de 450 µg L^{-1} do antibiótico amoxicilina as condições ótimas de operação foram pH 3,5, 30 ºC com uma degradação total de 30 minutos.[23] Onde a proporção em massa de ($FeSO_4$: H_2O_2)

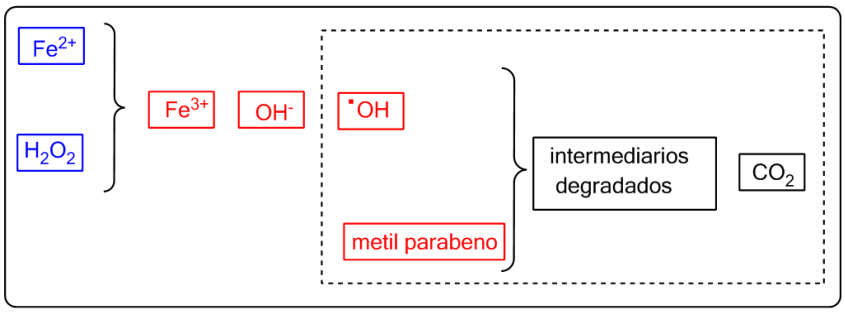


Figura 3.9 – Esquema do possível mecanismo Fenton envolvido na degradação do MeP

Tabela 3.5 - Planejamento fatorial 3^{4-1} para as degradações de MeP por Fenton

Ordem	Fe^{2+} / mg L^{-1}	H_2O_2 / mg L^{-1}	pH	Temperatura / °C	k/ min^{-1}
2	4	56	3	30	0,124
7	16	56	4	25	0,173
1	4	50	2	25	0,104
9	16	62	2	30	0,242
4	16	50	3	35	0,130
6	28	50	4	30	0,137
3	28	56	2	35	0,143
8	4	62	4	35	0,124
5	28	62	3	25	0,138

é de (3:1) com constante de degradação de $40x10^{-3}$ min^{-1}.[46,27]

Outros autores apresentam que a pH 2,8 chega-se a 95 % de remoção de DQO após 70 minutos de reação de $5x10^{-4}$, $2,4x10^{-3}$ e $0,8x10^{-3}$ mol L^{-1} de corante azure B, H_2O_2 e Fe^{2+}, respectivamente, com k = 0,0306 min^{-1}[24]. Também a degradação de 50 mg L^{-1} de corante têxtil azul 19 utilizando ferro (II), pH 3, 100 mg L^{-1} de H_2O_2 mostrou degradação de 70%, em 45 minutos.[38]

Pelos estudos de cada efeito dos parâmetros, se elaborou um esquema (Figura 3.9) o que indica o que estaria acontecendo no processo Fenton. Para degradar numa faixa acessível onde a degradação seja muito eficiente, se faz uma análise do planejamento fatorial de 3 níveis (baixo, médio, alto) e de 4 variáveis (H_2O_2, Fe^{2+}, pH, temperatura) seguindo o modelo de Placket-Burman[33] no *software Statistica7®*.[47] Consideram-se a variável dependente a constante de degradação (k).

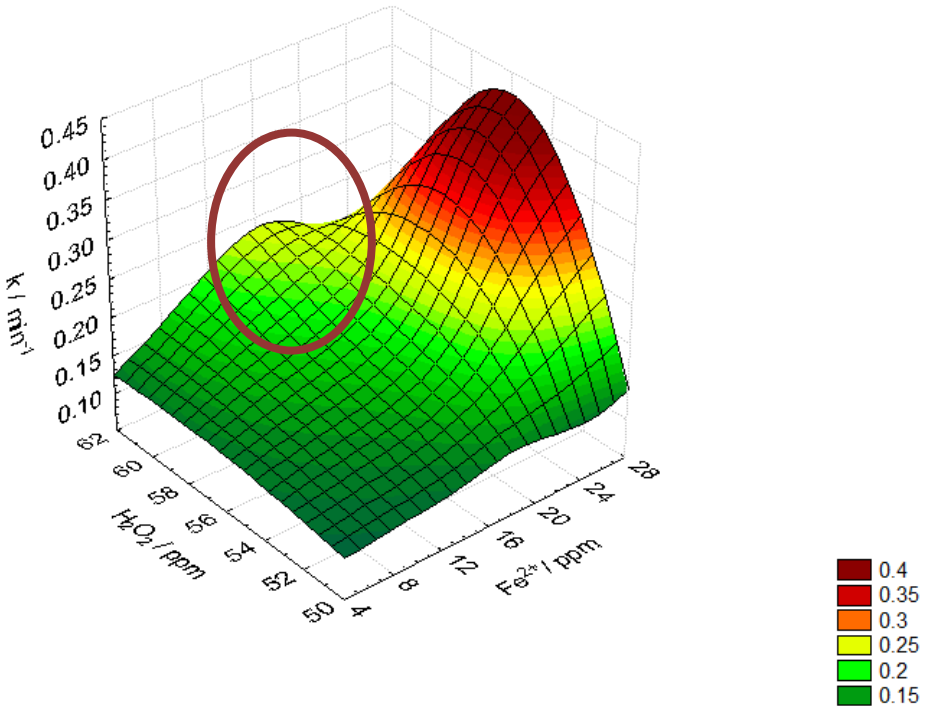


Figura 3.10 – Influência do Fe^{2+} e do H_2O_2 nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo Fenton.

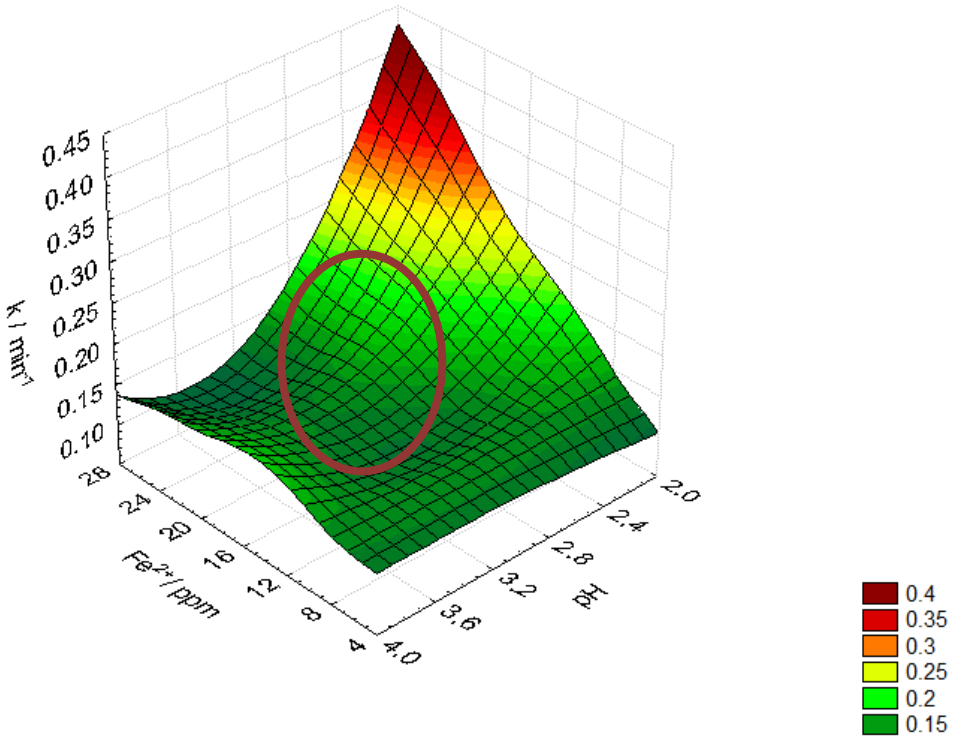


Figura 3.11 – Influência do Fe^{2+} e do pH nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo Fenton.

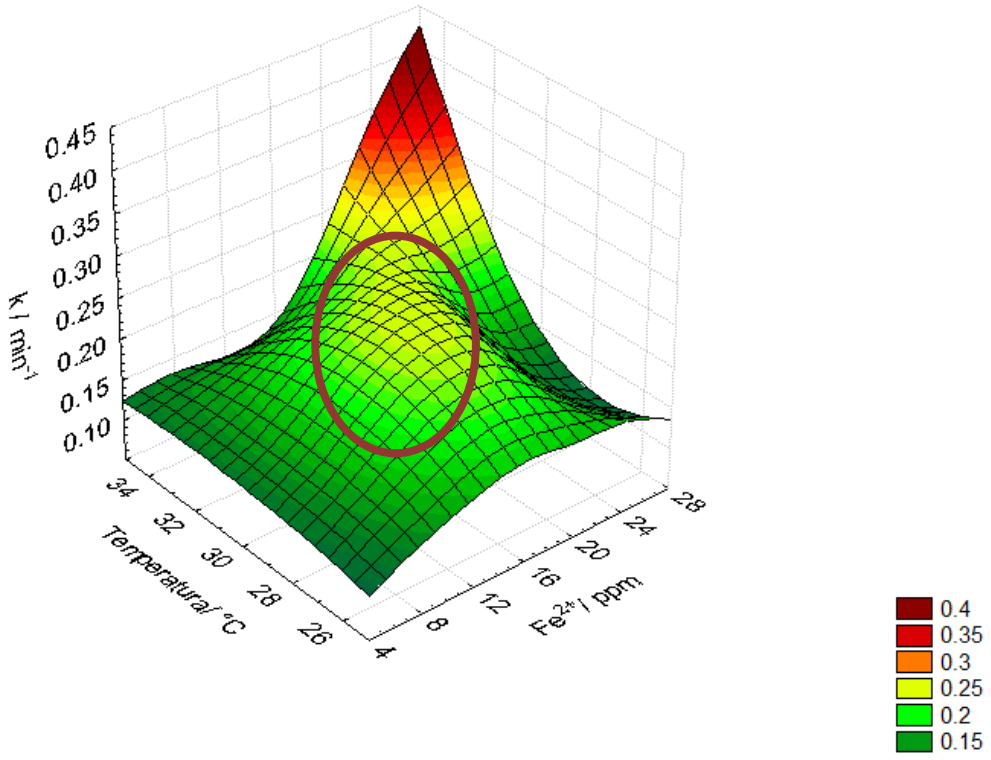


Figura 3.12 – Influência do Fe^{2+} e da temperatura nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo Fenton.

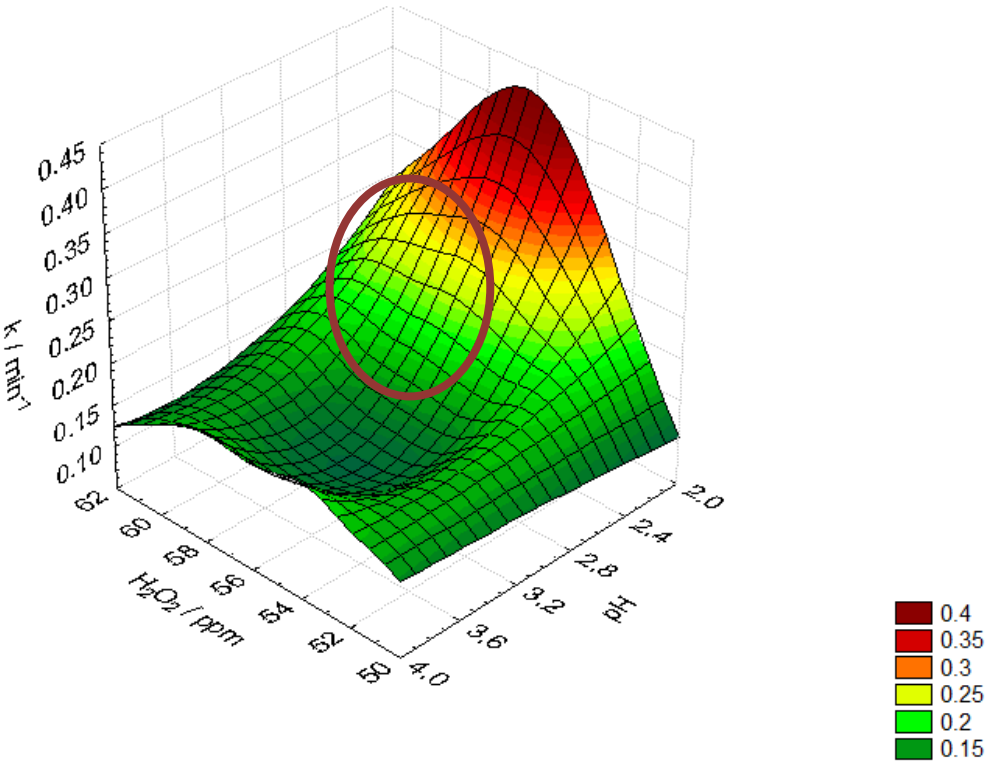


Figura 3.13 – Influência do H_2O_2 e pH nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo Fenton.

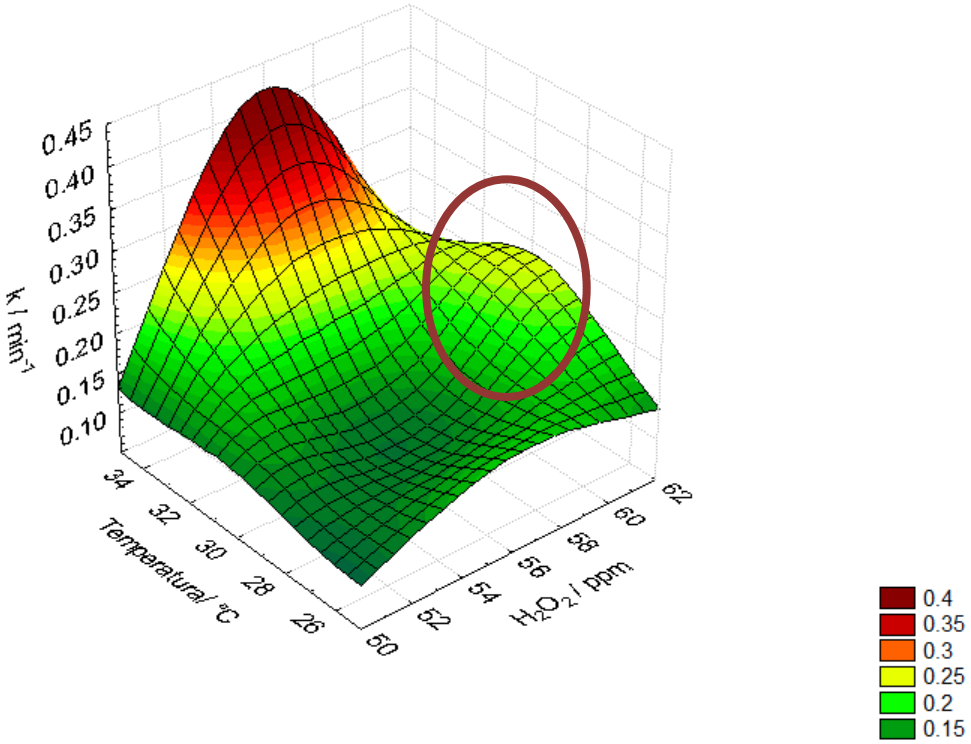


Figura 3.14 – Influência do H_2O_2 e Temperatura nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo Fenton.

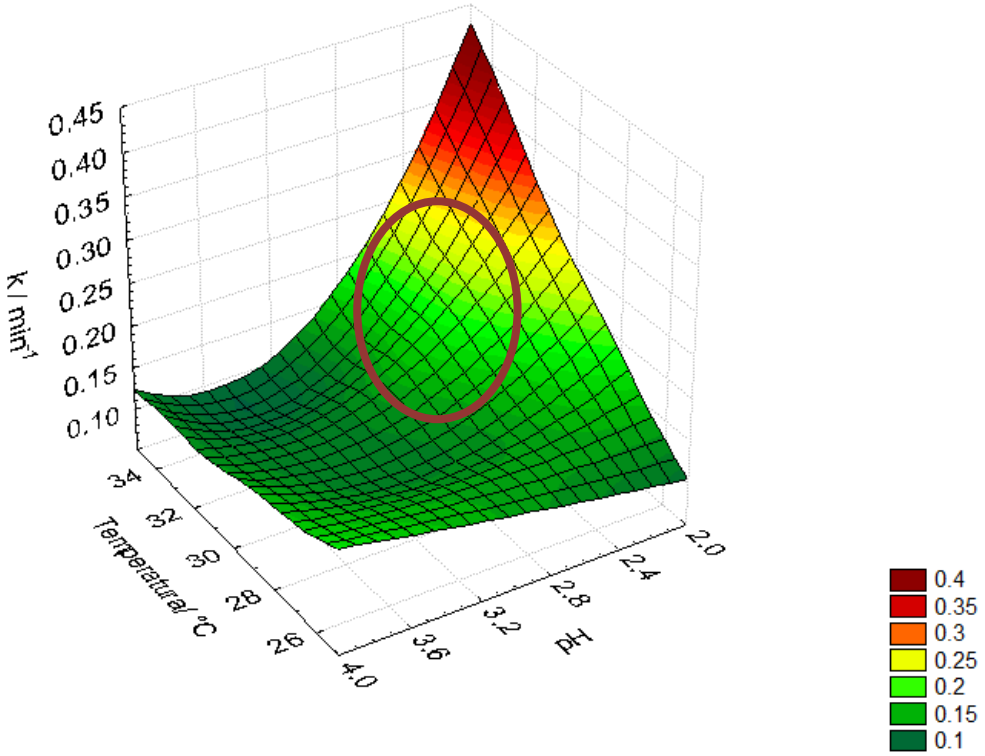


Figura 3.15 – Influência do pH e Temperatura nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo Fenton.

Com as Figuras 3.10 a 3.15 pode-se confirmar que as melhores condições de degradação de MeP pelo processo Fenton são desenhados com círculos que indicam as melhores condições: Fe^{2+}: 14-18 mg L^{-1}; H_2O_2: 60-62 mg L^{-1}; pH: 2,5 -3,0; Temperatura: 29-31 °C.

3.2. Degradação de MeP pelo processo foto-Fenton

Agora serão apresentados os dados das degradações de MeP por foto-Fenton. Com o objetivo de determinar as melhores condições para a reação, cinética e remoção de COT, se avaliou as influências da concentração de H_2O_2 e Fe^{2+}, pH, temperatura e principalmente o efeito da radiação ultravioleta da lâmpada de mercúrio de 4 W (UV-C de 280-100nm) usado em todos os experimentos pelo processo foto-Fenton.

3.2.1. Efeito da concentração de Fe^{2+} na degradação de MeP pelo processo foto-Fenton

O efeito da concentração de Fe^{2+} é muito importante como já foi estudado no processo Fenton. Por isso na avaliação do processo foto-Fenton manteve-se fixa a concentração de 100 mg L^{-1} de MeP, 52 mg L^{-1} de H_2O_2 (adicionados em etapas de 13 mg L^{-1} de H_2O_2 a cada 4 minutos), temperatura de 30 °C, agitação constante,[44] somente as concentrações de Fe^{2+} foram variadas entre 1 e 4 mg L^{-1}. As curvas de degradação são demonstradas na Figura 3.16.

Depois de fazer os tratamentos estatísticos se tem as constantes cinéticas de degradação de primeira ordem, as quais são apresentadas na seguinte Tabela 3.7 com suas linearidades correspondentes.

A curva que tem uma maior degradação corresponde ao experimento com 4 mg L^{-1} de Fe^{2+} e constante de degradação k=0,336 min^{-1} sendo essa escolha como condição pois é a maior velocidade de degradação e a boa linearidade aproximada a uma cinética de primeira ordem. A tendência de degradação é a mesma em todos os experimentos, embora os demais experimentos tinham menor constante cinética de degradação, pois seguindo a equação 1.2, o Fe^{2+} não é suficiente para reagir com o H_2O_2, diminuindo a concentração efetiva dos oxidantes para degradar o MeP.

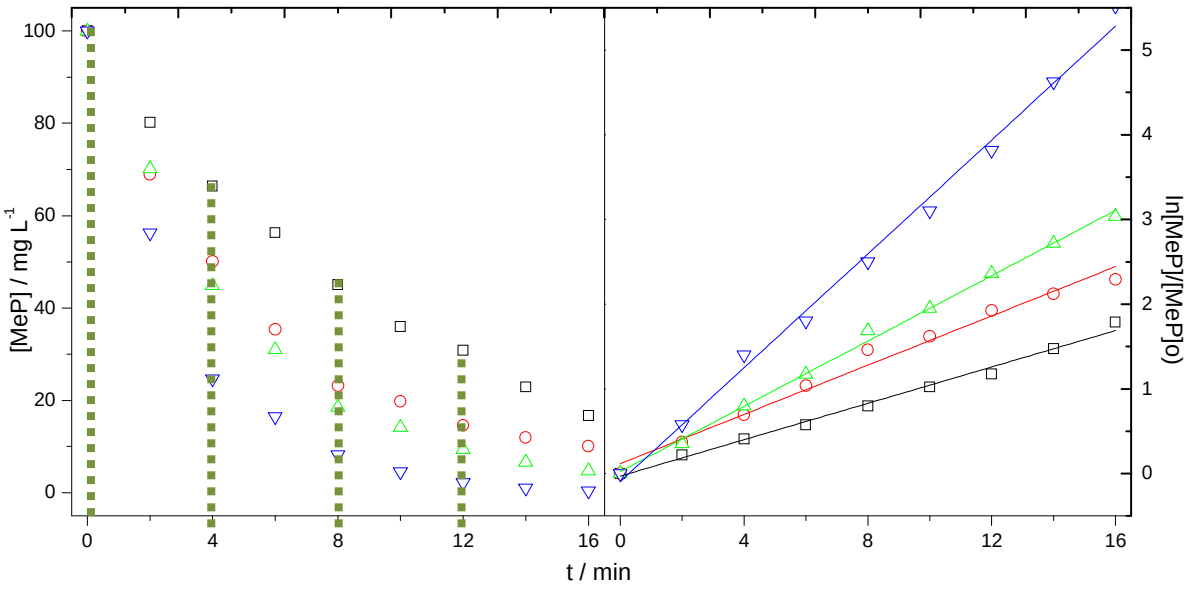


Figura 3.16 – Variação da concentração de MeP em função do tempo de tratamento e determinação de curva cinética de pseudo 1ª ordem em diferentes concentrações de Fe^{2+}: 1 (■), 2 (●), 3 (▲) e 4 (▼) mg L^{-1} para o processo foto-Fenton (condições: 52 mg L^{-1} (13 mg L^{-1} a cada 4 minutos(▪▪▪▪)), 30°C, pH = 3 e agitação constante).

Tabela 3.6 - Constantes cinéticas de degradações de 100 mg L^{-1} de MeP no processo foto-Fenton, com 52 mg L^{-1} de H_2O_2 (13 mg L^{-1} a cada 4 minutos), 30°C, pH = 3, agitação constante e variando a concentração de Fe^{2+}(de 1 a 4 mg L^{-1})

Fe^{2+} / mg L^{-1}	Constante de degradação (k)/ min^{-1}	Coeficiente de linearidade (R^2)
1	0,107	0,9902
2	0,145	0,9822
3	0,192	0,9968
4	0,336	0,9935

Segundo os resultados obtidos pode-se sugerir que a reação de foto-Fenton realizada no primeiro momento segue da seguinte maneira: acontece reação Fenton (eq. 1.2) na qual todo Fe^{2+} converte-se para o Fe^{3+} e o H_2O_2 produz os radicais hidroxilas ($^{\bullet}OH$) que reagem com as moléculas de MeP. Depois, pela assistência da radiação UV, os íons de Fe^{3+} voltam para Fe^{2+} (eq. 1.12), além de decompor o H_2O_2 em radicais hidroxila (eq. 1.13) , a exposição de luz UV acelera as reações, tanto de H_2O_2/Fe^{2+}, como a H_2O_2/Fe^{3+}, desenvolvendo maiores constantes cinéticas de degradação.[20] Depois ocorre a reação Fenton clássica e, assim, sucessivamente.

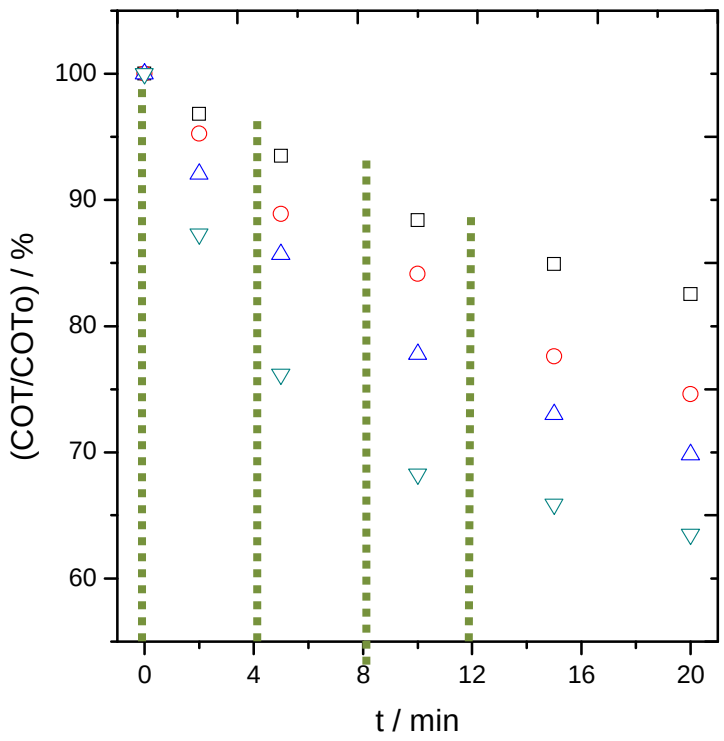


Figura 3.17 – Curvas das mineralizações de 100 mg L^{-1} de MeP (63 mg L^{-1} de COT) no processo foto-Fenton com 52 mg L^{-1} de H_2O_2 (13 mg L^{-1} a cada 4 minutos(▬▬)), pH = 3, 30°C e variando as concentrações de Fe^{2+} em: 1 (■), 2 (●), 3 (▲) e 4 (▼) mg L^{-1}.

Na Figura 3.17 apresentam-se os resultados obtidos da remoção de COT quando 100 mg L^{-1} de MeP foi degradado com 52 mg L^{-1} de H_2O_2 (adicionados 13 mg L^{-1} de H_2O_2 a cada 4 minutos), a 30°C, pH = 3, avaliando a variação de concentração de Fe^{2+}.

Para estas análises de mineralização obtêm-se uma remoção de 32, 27 e 22 % de COT em 15 minutos usando 4, 3 e 2 mg L^{-1} de Fe^{2+} respectivamente. Se continuar com a reação por 20 minutos a remoção de COT foi para 40, 31 e 27%. Não se consegue mineralizar completamente o MeP, pois ainda há compostos orgânicos intermediários da degradação.

3.2.2. Efeito da concentração de H_2O_2 na degradação de MeP pelo processo foto-Fenton

Na degradação por foto-Fenton avaliou-se o efeito da concentração de H_2O_2 e a quantidade ótima de agregar cada certo tempo como é apresentado na Figura 3.18. O decaimento da concentração de MeP pode variar dependendo das concentrações de H_2O_2 (adicionados 4 partes de H_2O_2 cada 4 minutos), mantendo constante a concentração de 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, assistidos com radiação UV de uma lâmpada de 4 W, agitação constante, pH 3 e 30 °C.

As melhores condições de degradações com o tempo total de tratamento de 15 minutos são apresentadas na Tabela 3.8 indicando seus respectivos valores de linearidade para uma reação de primeira ordem.

Pode-se observar que os experimentos com 52, 62, e 72 mg L^{-1} de H_2O_2 com constantes cinéticas de degradação de 0,336, de 0,210 e 0,169 min^{-1} respectivamente são as melhores condições para obter uma boa degradação. A concentração de 52 mg L^{-1} de H_2O_2 foi a mais efetiva, por degradar até 99,5%.

No momento em que o peróxido de hidrogênio reage com os cátions de ferro na solução ocorre a produção dos radicais hidroxila que degradam o MeP, conseguindo uma boa razão mássica destes reagentes: $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$: 4/52. Nos outros casos se tem uma menor eficiência de degradação porque a menor concentração das moléculas de H_2O_2 reage sequestrando os radicais hidroxilas (eqs. 1.5 e 1.6) e depois os cátions de Fe^{3+} reagem com o radical hidroperoxila (eq. 1.7). Além disso, a deficiência de cátions de Fe^{2+} não é suficiente para gerar maior quantidade de $^{\bullet}OH$, em conclusão diminui a quantidade de radicais hidroxilas. Usam-se as mesmas condições para avaliar o efeito da concentração de H_2O_2 na mineralização nos processo de foto-Fenton, como se apresentam na Figura 3.19.

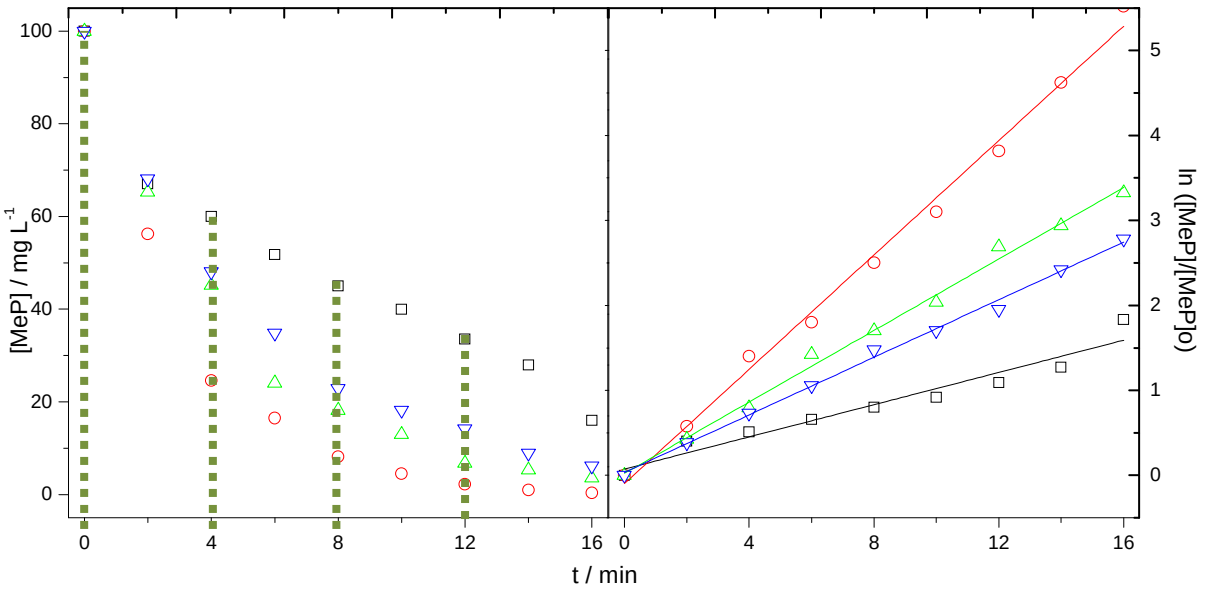


Figura 3.18 - Variação da concentração de MeP em função do tempo de tratamento e determinação de curva cinética de pseudo 1ª ordem em diferentes concentrações de H_2O_2 (adicionados 4 partes de a cada 4 minutos(▪▪▪▪)): 32 (■), 52 (●), 62 (▲) e 72 (▼) mg L^{-1} para o processo foto-Fenton (condições: 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 30°C, pH = 3 e agitação constante).

Tabela 3.7 - Constantes cinéticas de degradações de 100 mg L^{-1} de MeP no processo foto-Fenton, com 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 30°C, pH = 3, agitação constante e variando a concentração de H_2O_2 ,4 partes a cada 4 minutos (de 32 a 72 mg L^{-1})

H_2O_2 / mg L^{-1}	Constante de degradação (k)/ min^{-1}	Coeficiente de linearidade (R^2)
32	0,094	0,9355
52	0,336	0,9935
62	0,210	0,9994
72	0,169	0,9960

Nota-se, em geral, que os processos analisados seguiram a mesma tendência, e a melhor condição apresentou 40 % de remoção de COT em 20 minutos. Esse comportamento indica ótima geração de radicais hidroxilas para mineralização da maioria dos intermediários orgânicos formados durante o processo foto-Fenton.

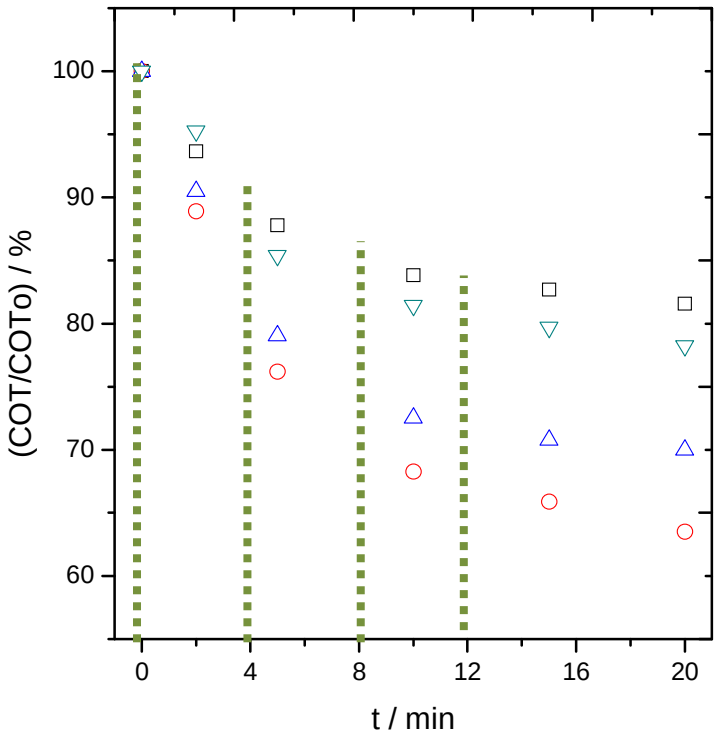


Figura 3.19 – Curvas das mineralizações de 100 mg L^{-1} de MeP (63 mg L^{-1} de COT) no processo Fenton com 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, pH = 3, 30°C e variando as concentrações de H_2O_2 (adicionados 4 partes a cada 4 minutos(▪▪▪▪)) em: 32 (■), 52 (●), 62 (▲) e 72 (▼) mg L^{-1}.

3.2.3. Efeito do pH na degradação de MeP pelo processo foto-Fenton

Como já foi estudado na degradação de MeP com o processo Fenton o pH tem um efeito importante, para estudar este efeito no processo foto-Fenton o pH foi ajustado na faixa de 2,4 a 3,6. Na Figura 3.20 se apresentam as curvas de degradação com as seguintes condições experimentais: 100 mg L^{-1} de MeP, 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 52 mg L^{-1} de H_2O_2 (adicionados 13 mg L^{-1} cada 4 minutos), lâmpada UV de mercúrio de 4 W, agitação e 30 °C.

Pode ser observada uma grande influência do pH, pois para pH=3 a degradação foi completa em 15 minutos, depois para pH 2,7 se conseguiu uma degradação de 98%, para pH 3,3 de 97%, e para pH 3,6 de 92%.

Depois de fazer os tratamentos estatísticos para os cálculos das constantes cinéticas de degradação dos 100 mg L^{-1} de MeP a diferentes valores de pH, indicou-se a linearidade para cada um (Tabela 3.8). A melhor condição para a degradação dos 100 mg L^{-1} de MeP acontecem em pH 3,0 com constante de degradação k = 0,336 min^{-1}, o que indica uma reação com cinética de pseudo primeira ordem.

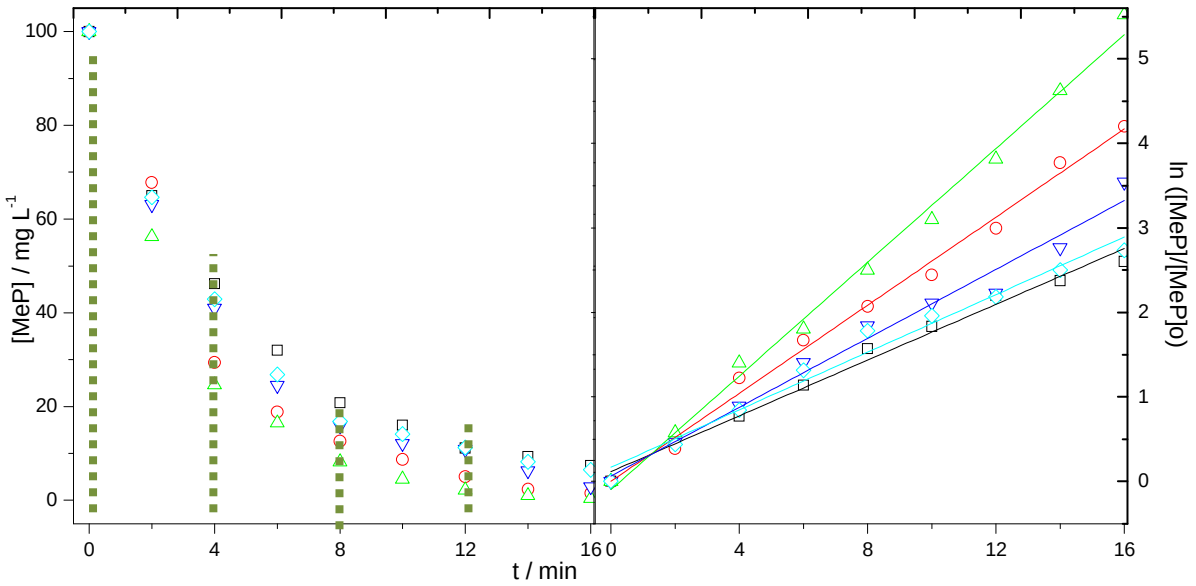


Figura 3.20 – Variação da concentração de MeP em função do tempo de tratamento e determinação de curva cinética de pseudo 1ª ordem em diferentes pH: 2,4 (■), 2,7(●), 3,0 (▲), 3,3 (▼) e 3,6 (♦) para o processo foto-Fenton (condições: 52 mg L^{-1} (13 mg L^{-1} a cada 4 minutos(▪▪▪▪)),4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 30°C e agitação constante).

Tabela 3.8 - Constantes cinéticas de degradações de 100 mg L^{-1} de MeP no processo foto-Fenton, com 4 mg L^{-1} de Fe^{2+},52 mg L^{-1} de H_2O_2 (13 mg L^{-1} a cada 4 minutos), 30°C, agitação constante e variando o pH (de 2,4 a 3,6)

pH	Constante de degradação (k) / min^{-1}	R^2
2,4	0,164	0,9872
2,7	0,260	0,9914
3,0	0,336	0,9935
3,3	0,203	0,9986
3,6	0,170	0,9787

Em pH 2,7 o valor da constante de degradação foi de k = 0,260 min^{-1}, modelo cinético de primeira ordem, seguindo o gráfico de variação de pH na solução na qual se consegue 100% de degradação em 15 minutos. Assim escolheu-se realizar as degradações em pH 3,0.[27,45]

Uma vez demonstrada a eficiência de degradação, se avaliou o efeito do pH na mineralização. Na Figura 3.21 percebe-se que a melhor mineralização de

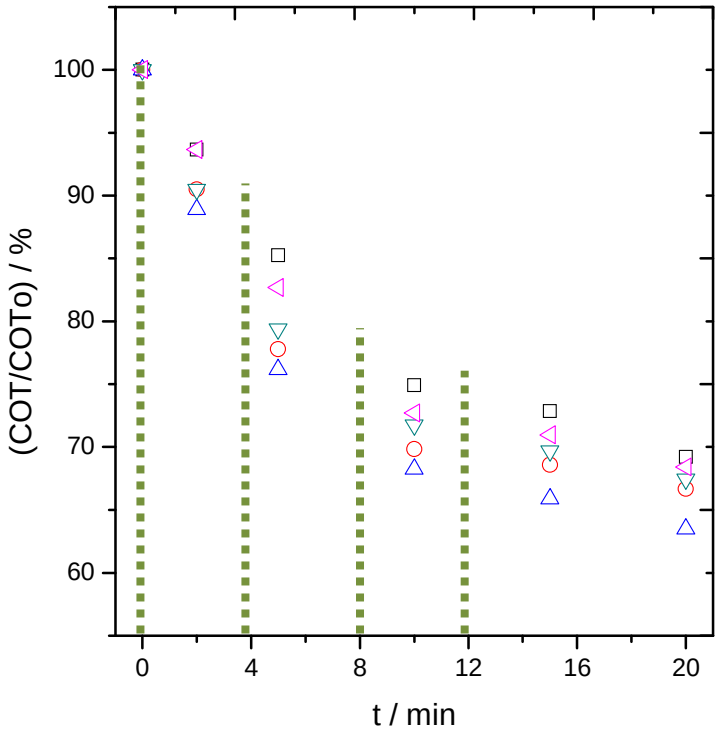


Figura 3.21 – Curvas das mineralizações de 100 mg L^{-1} de MeP (63 mg L^{-1} de COT) no processo Fenton com 52 mg L^{-1} de H_2O_2 (13 mg L^{-1} a cada 4 minutos(▬▬)), 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 30°C e variando o pH em: 2,4 (■), 2,7(●), 3,0 (▲), 3,3 (▼) e 3,6 (◀).

100 mg L^{-1} de MeP com o processos foto-Fenton foi quando o experimento foi realizado em pH 3 obtendo 35% de remoção de COT nos primeiros 15 minutos e 40% depois de 20 minutos.

3.2.4. Efeito da temperatura na degradação de MeP pelo processo foto-Fenton

Na avaliação do efeito da temperatura na degradação de 100 mg L^{-1} de MeP pelo processo foto-Fenton, utilizou-se os seguintes parâmetros: 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, 52 mg L^{-1} de H_2O_2 (adicionados 13 mg L^{-1} a cada 4 minutos), pH = 3, assistência de radiação UV com lâmpada de mercúrio de 4W e agitação continua durante o processo variando as temperaturas de operação de 20, 25, 30, 35 e 40°C, as curvas de degradação são apresentados na Figura 3.22.

Os melhores resultados para as degradações de MeP foram 99, 96, 93% a temperaturas de 30, 25 e 35°C respectivamente, as análises das constantes cinéticas de degradação são apresentadas na Tabela 3.9 depois de fazer os cálculos estatísticos.

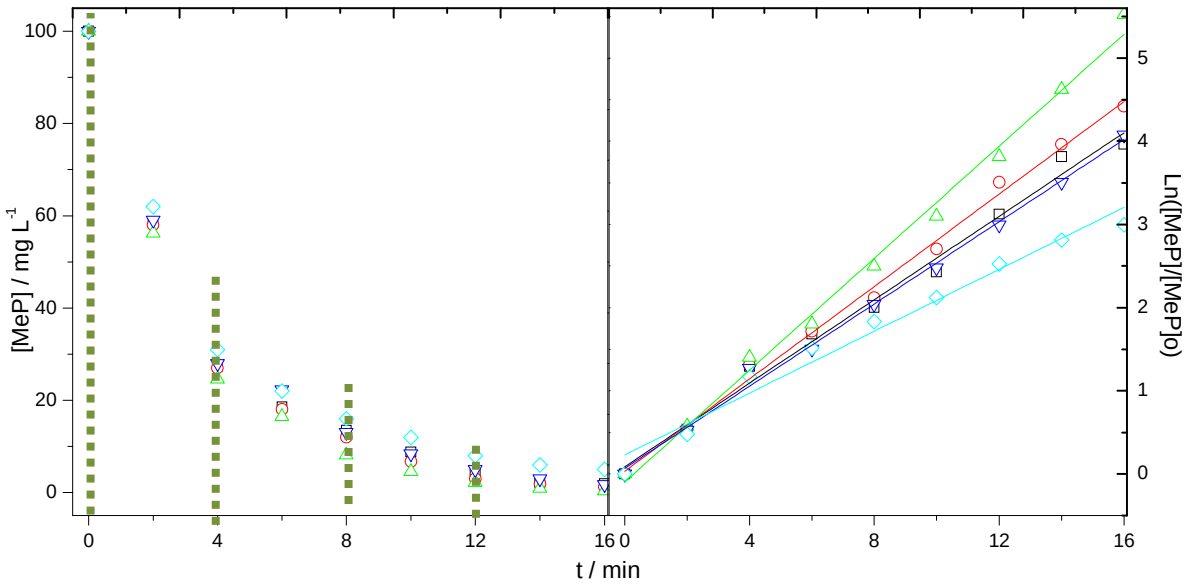


Figura 3.22 - Variação da concentração de MeP em função do tempo de tratamento e determinação de curva cinética de pseudo 1ª ordem em diferentes temperaturas: 20 (■), 25 (●), 30 (▲), 35 (▼) e 40 (♦) °C para o processo foto-Fenton (condições: 52 mg L^{-1} (13 mg L^{-1} a cada 4 minutos(▪▪▪▪)),4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, pH = 3 e agitação constante).

Tabela 3.9 - Constantes cinéticas de degradações de 100 mg L^{-1} de MeP no processo foto-Fenton, com 4 mg L^{-1} de Fe^{2+},52 mg L^{-1} de H_2O_2 (13 mg L^{-1} a cada 4 minutos), pH = 3, agitação constante e variando a temperatura (de 20 a 40 °C)

Temperatura / °C	Constante de degradação (k) / min^{-1}	R^2
20	0,250	0,9878
25	0,277	0,9948
30	0,336	0,9935
35	0,247	0,9950
40	0,185	0,9833

A temperatura ótima foi de 30 °C, com constante de degradação de 0,336 min^{-1}, seguindo um modelo cinético de primeira ordem. As outras temperaturas de degradação apresentam boas eficiências com boa linearidade. No caso de 40 °C o peróxido de hidrogênio começa a sua decomposição em H_2O e O_2 diminuindo a sua eficiência na degradação. A variação de temperatura afeta na mineralização, como pode-se observar na Figura 3.23. Nota-se que a melhor mineralização foi de 63 mg L^{-1} COT em 30°C, pois a geração de radicais hidroxilas é ótimo e boa porcentagem dos intermediários são destruídos seguindo o processo foto-Fenton. No entanto, para todos os casos observaram-se 40% de remoção de COT.

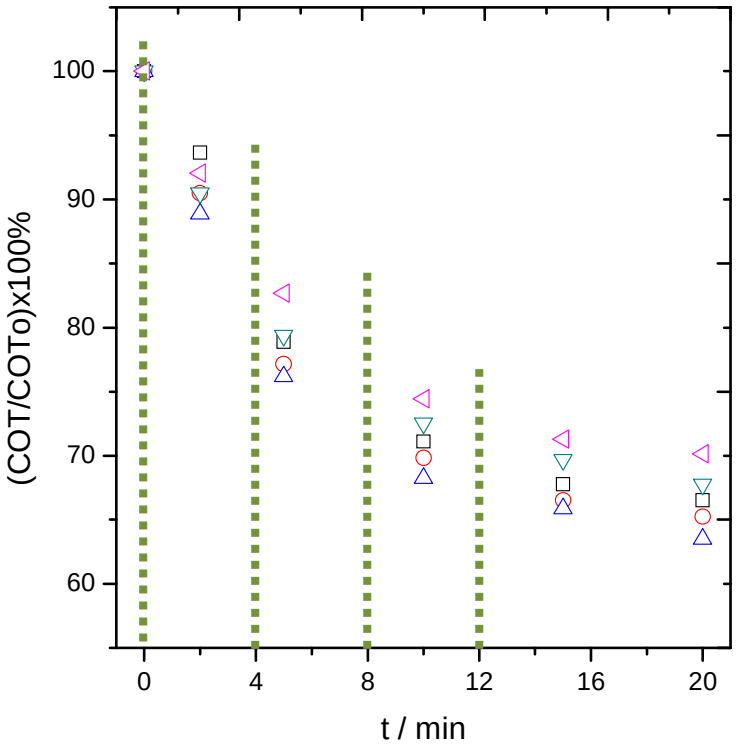


Figura 3.23 – Curvas das mineralizações de 100 mg L^{-1} de MeP (63 mg L^{-1} de COT) no processo Fenton com 52 mg L^{-1} de H_2O_2 (13 mg L^{-1} a cada 4 minutos(▬▬)), 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, pH = 3 e variando a temperatura em: 20 (■), 25 (●), 30 (▲), 35 (▼) e 40 (♦) °C.

3.2.5. Discussão geral da degradação de MeP pelo processo foto-Fenton

Os estudos dos efeitos das degradações forneceram a melhor proporção mássica de reagentes: [MeP]:[Fe^{2+}]:[H_2O_2] é 100:4:52, com constante cinética de degradação de pseudo primeira ordem, em pH 3, temperatura ótima de operação de 30 °C, assistido pela lâmpada UV de 4 W. Os resultados obtidos neste estudo estão nas mesmas faixas dos trabalhos publicados por outros autores e alguns dos trabalhos reportados na literatura. Por exemplo, para degradação de águas residuais foi necessário 5 mg L^{-1} de Fe^{2+} e 50 mg L^{-1} de H_2O_2 antes de iniciar a radiação.[27] Também em termos de degradação o melhor resultado de foto-Fenton com UV 254nm, é 5 mg L^{-1} de Fe^{2+} para cada 50 mg L^{-1} de H_2O_2.[48] Outro exemplo foi a degradação de aproximadamente 80% de amoxicilina utilizando processo Foto-Fenton, em pH 3 mantendo a temperatura constante em 60°C em 50 minutos.[23] Também a degradação de corante azure 19 pelo processo foto-Fenton demonstra que o $2{,}4 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} de H_2O_2 é catalisada com $0{,}8 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} de Fe^{2+} eficazmente oxidado na faixa de pH 3.[24]

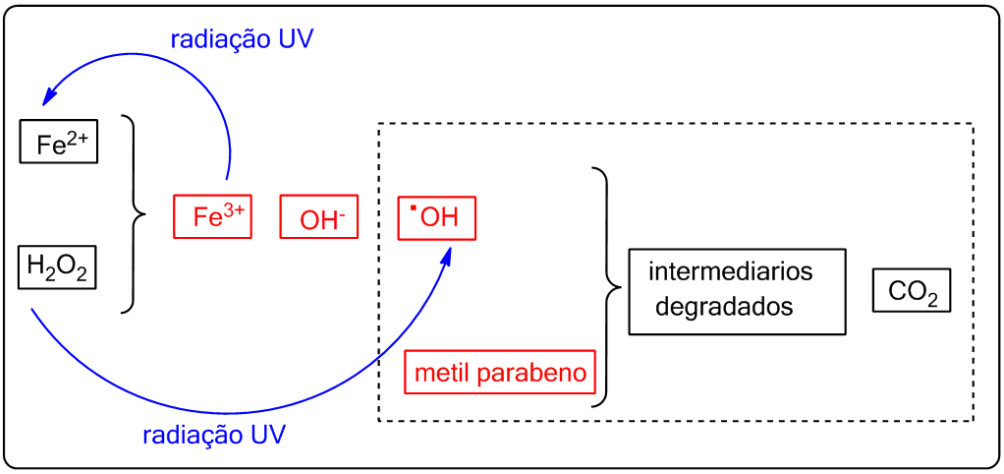


Figura 3.24 – Esquema de possível degradação de MeP pelo processo foto-Fenton.

Tabela 3.10 - Planejamento fatorial 3^{4-1} para as degradações pelo processo foto-Fenton

Ordem	Fe^{2+} / mg L^{-1}	H_2O_2 / mg L^{-1}	pH	Temperatura / °C	K / min^{-1}
2	2	62	3,0	30	0,226
7	3	62	3,3	25	0,193
1	2	52	2,7	25	0,135
9	3	72	2,7	30	0,182
4	3	52	3,0	35	0,326
6	4	52	3,3	30	0,200
3	4	62	2,7	35	0,217
8	2	72	3,3	35	0,216
5	4	72	3,0	25	0,159

Pelos estudos de cada efeito envolvido na degradação e na mineralização se elaborou o esquema (Figura 3.24) que indica o que poderia estar acontecendo no processo foto-Fenton.

Para degradar numa faixa acessível, na qual a degradação seja muito eficiente, se faz um análises ao planejamento fatorial de 3 níveis (baixo, médio, alto), 4 variáveis (H_2O_2, Fe^{2+}, pH, temperatura) seguindo o modelo de Plaket-Burman no *software Statistica7®* . Na Tabela 3.10 se apresentam os dados para o planejamento considerando a variável dependente a constante de degradação (k).

Com o programa Statitica7 se fez as curvas de resposta das constantes cinéticas de degradação para cada parâmetro que afeta o processo foto-Fenton, apresentados nas seguintes figuras.

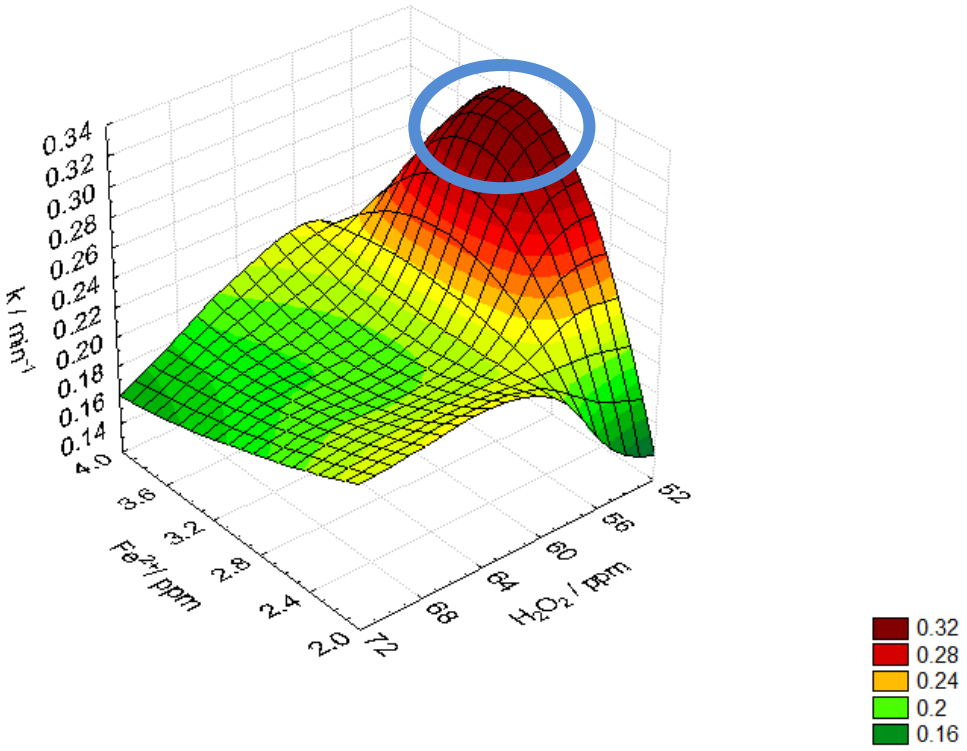


Figura 3.25 – Influência do Fe^{2+} e do H_2O_2 nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo foto-Fenton.

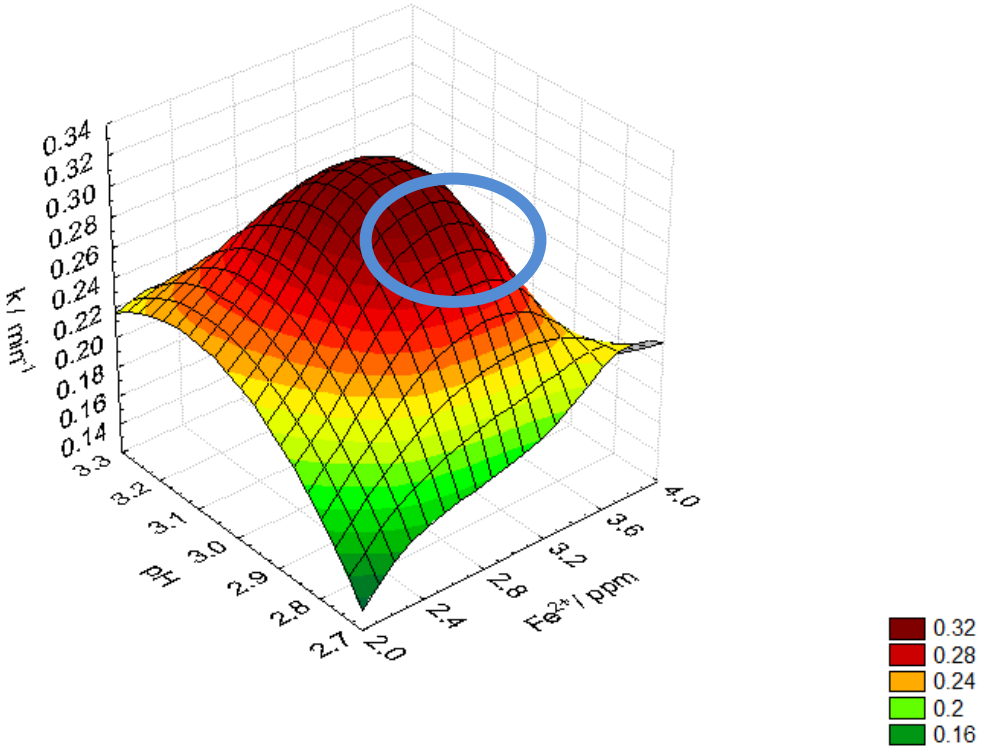


Figura 3.26 – Influência do Fe^{2+} e do pH nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo foto-Fenton.

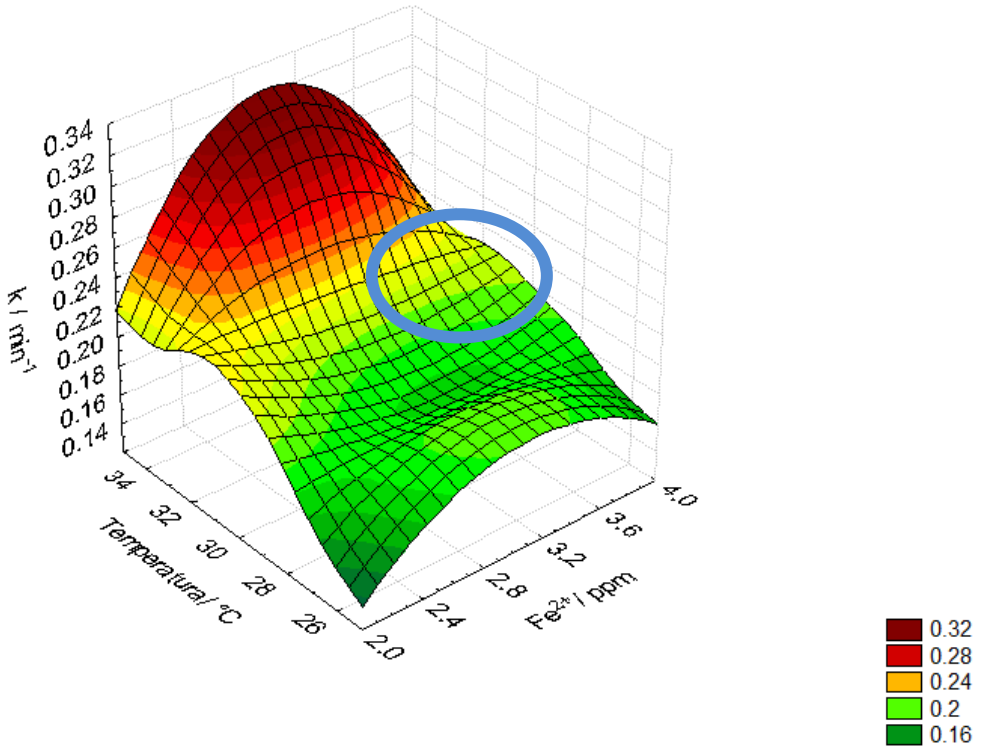


Figura 3.27 – Influência do Fe^{2+} e da temperatura nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo foto-Fenton.

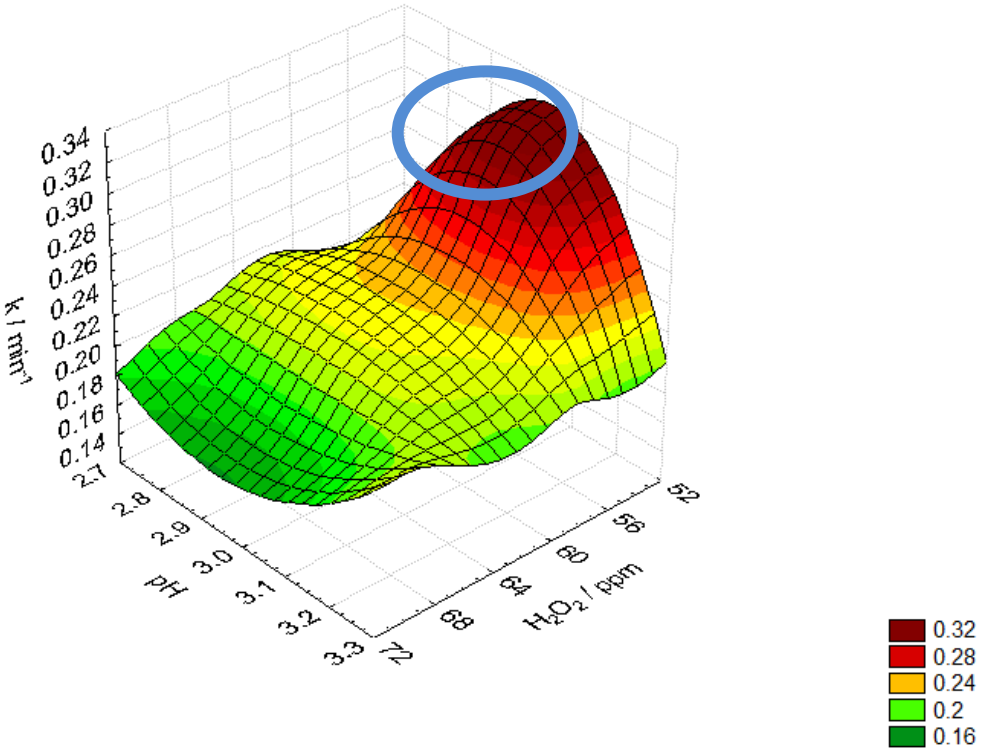


Figura 3.28 – Influência do H_2O_2 e o pH nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo foto-Fenton.

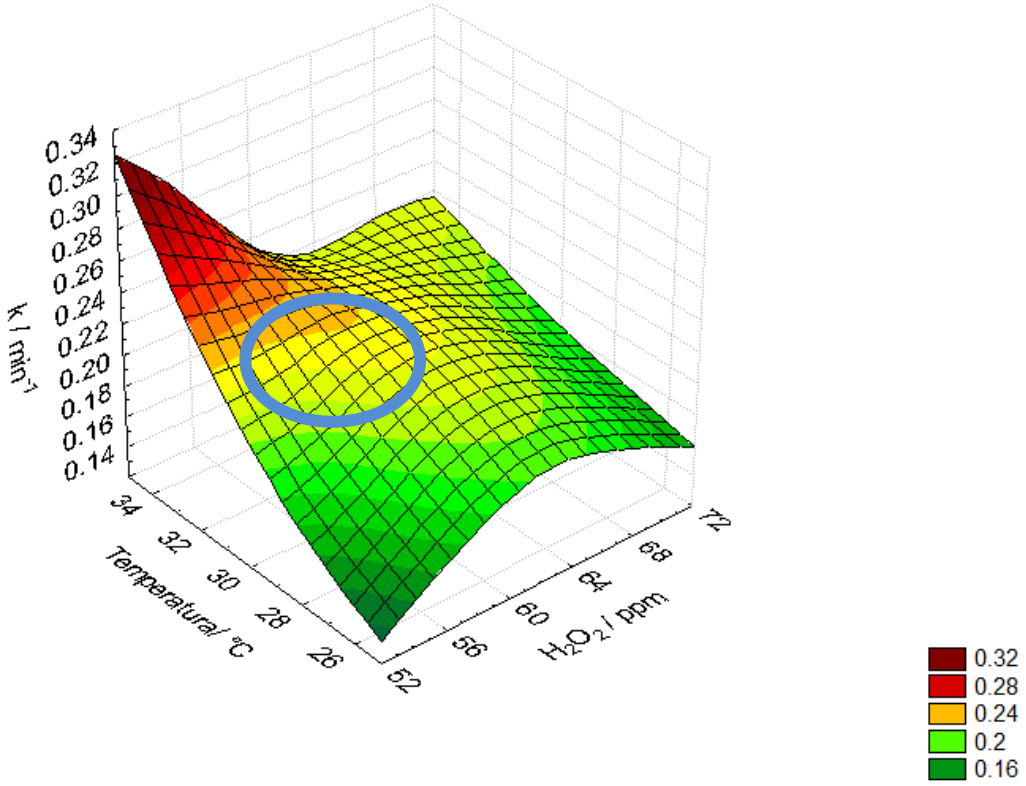


Figura 3.29 – Influência do H_2O_2 e a temperatura nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo foto-Fenton.

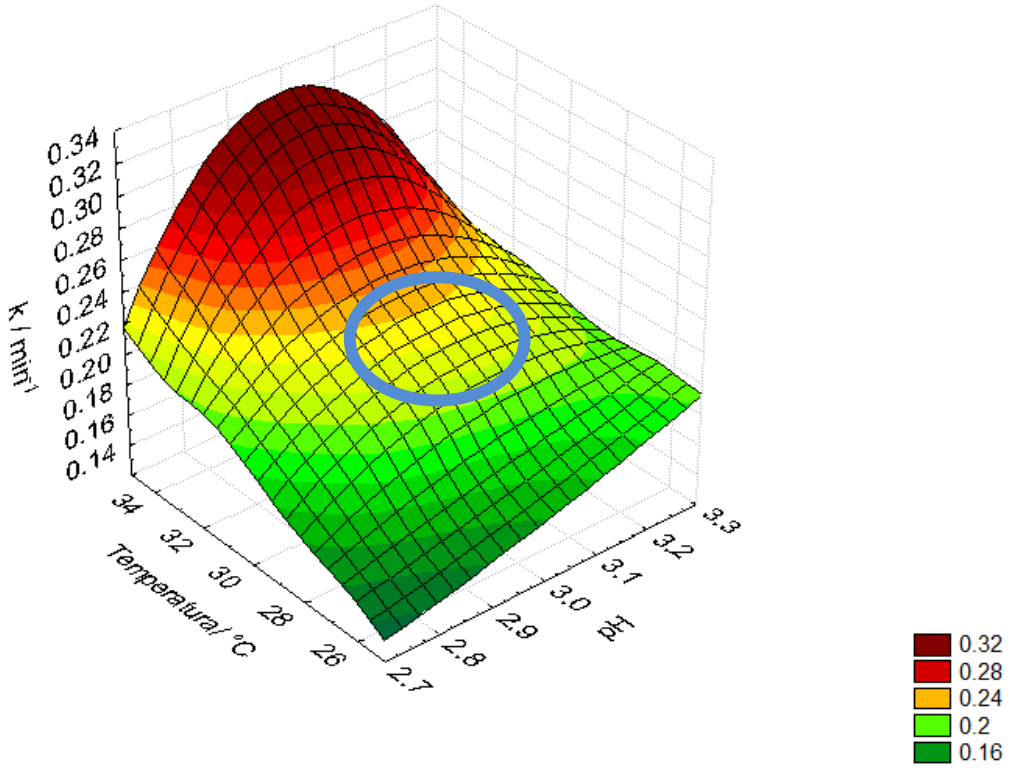


Figura 3.30 – Influência do pH e a temperatura nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo foto-Fenton.

Tabela 3.11 - Comparação de degradação de MeP por Fenton e foto-Fenton

	Fe^{2+} mg L^{-1}	H_2O_2 mg L^{-1}	Lâmpada UV W	pH	Temperatura °C	K min^{-1}	R^2
Fenton	16	62	---	3	30	0,262	0,9994
foto-Fenton	4	52	4	3	30	0,336	0,9935

Com os círculos de cada uma das figuras 3.25 a 3.30 pode-se confirmar que as melhores condições de degradação de MeP pelo processo foto-Fenton são: Fe^{2+}: 3,6-4,2 mg L^{-1}; H_2O_2: 50-52 mg L^{-1}; pH: 3,0 -3,2; Temperatura: 28-32 °C.

A comparação entre as melhores condições entre os processos Fenton e foto-Fenton, são apresentados na Tabela 3.11. A principal vantagem do processo foto-Fenton comparado com o processo Fenton é a regeração de íons de Fe(III) para Fe(II) devido à radiação UV, pois uma desvantagem do processo Fenton é a formação dos precipitados de ferro $Fe(OH)_n$ com o tempo de reação, principalmente, se o pH começa a aumentar.

3.3. Degradação de MeP pelo processo eletro-Fenton

Os ensaios foram conduzidos com agitação constante por 30 minutos, temperatura constante de 30 °C, em um potenciostato/galvanostato com cátodo de eletrodo dimensionalmente estável (ADE) com área de 22 cm^2, ânodo de platina de área 8 cm^2 e eletrodo de referência de mercúrio. Onde se verifica a produção de H_2O_2 aplicando-se diferentes densidades de corrente, com borbulhando de oxigênio constante e em pH 3.[6]

3.3.1. Caracterização de eletrodo ADE

Na Figura 3.31 apresenta-se um voltamograma obtido do eletrodo dimensionalmente estável do tipo $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ de 22 cm^2.[39] de área que pode ser caracterizado na região de 0,4-1,6 V utilizando um eletrodo de referência calomelano saturado e contra eletrodo de 8 cm^2 de platina.

Nessa janela percebe-se que o eletrodo ADE tem um voltamograma que corresponde ao eletrodo segundo a referência da literatura. O material do eletrodo, pode influenciar significativamente o mecanismo, pois é inerte.[39]

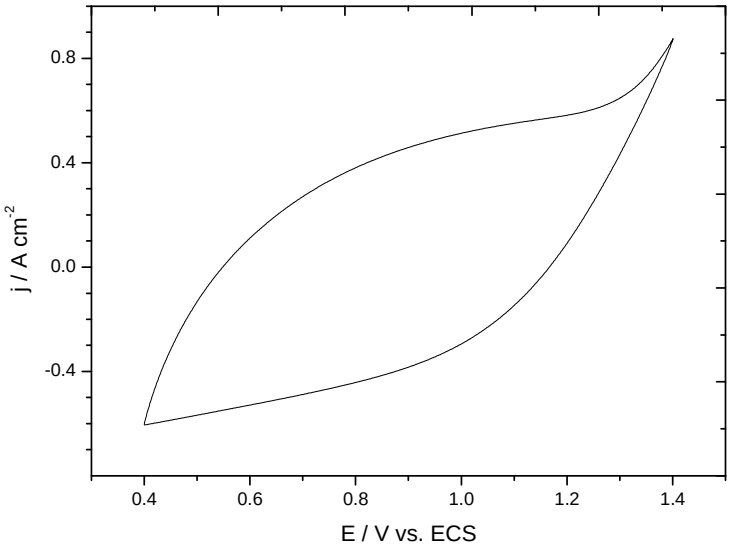


Figura 3.31 – Resposta voltamétrica do ADE, de composição nominal $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, para a solução contendo 0,05 mol L^{-1} de Na_2SO_4 (v = 50 mV s-1, T = 25°C).

3.3.2. Efeito da densidade de corrente para produção de H_2O_2

Para verificar a eficiência da produção do peróxido de hidrogênio pela redução de oxigênio molecular foram realizadas experimentos com diferentes densidades de corrente onde se considera a área de 22 cm^2 de eletrodo ADE, 8 cm^2 de ânodo de platina, eletrodo de referência calomelano saturado, mantendo constante a concentração do eletrólito suporte de 0,05 mol L^{-1} de Na_2SO_4, gasificação com oxigenação na solução, agitação constante, pH 3, temperatura de 30 °C, variando as correntes de eletrólises para a formação de H_2O_2 pela redução de oxigênio no cátodo ADE. Na Tabela 3.12 pode-se verificar os parâmetros utilizados, considerando as voltagens adequadas pelas correntes aplicadas ao sistema para a produção de hidrogênio se apresenta na Figura 3.32.

Na Figura 3.32 percebe-se que a melhor produção de peróxido de hidrogênio corresponde para a densidade de corrente 45 mA cm^{-2}, onde a cada 20 minutos se gera 18 mg L^{-1} de H_2O_2, e nas densidades de corrente de 35 e 25 mA cm^{-2} são produzidos 17 e 16 mg L^{-1} de H_2O_2 respectivamente. Considera-se apropriado para as degradações de MeP o uso de 25 mA cm^{-2}, para o qual conseguiu 12,8 mg L^{-1} de H_2O_2 para os primeiros 5 minutos de reação.

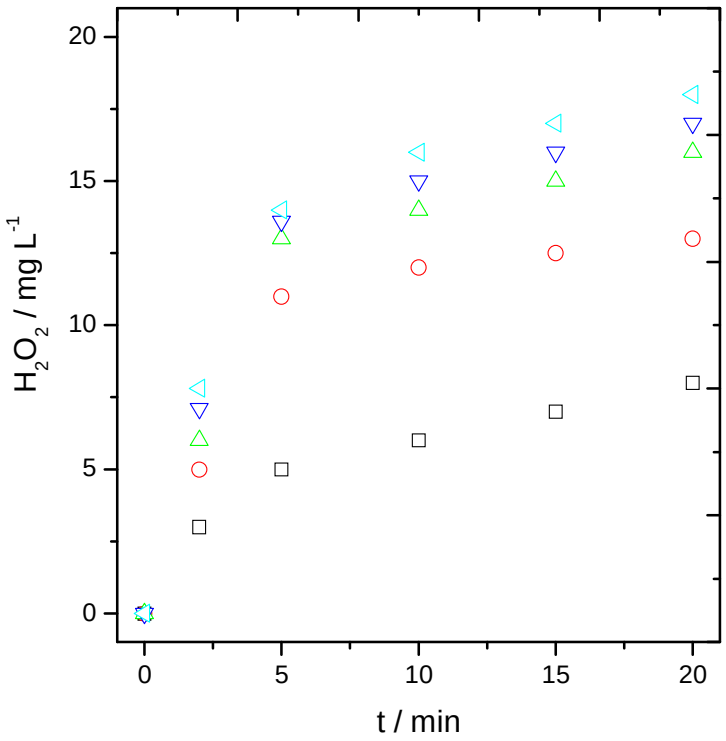


Figura 3.32 – Curva de produção de peróxido de hidrogênio na célula eletrolítica variando a densidade de corrente em: 5 (■), 15 (●), 25 (▲), 35 (▼) e 45 (◀) mA cm^{-2} (condições: cátodo de ADE, ânodo de platina, j = 25 mA cm^{-2}, 0,05 mol L^{-1} de Na_2SO_4, 30°C, pH 3 e borbulhamento com oxigênio).

Tabela 3.12 – Correntes aplicadas nas eletrólises para a geração de peróxido de hidrogênio

Corrente elétrica (i)/ A	Densidade de corrente elétrica (j)/ mA cm^{-2}	Voltagem / V
0,11	5	1,0
0,33	15	3,0
0,55	25	5,1
0,77	35	7,1
0,99	45	9,2

3.3.3. Efeito da concentração de Na_2SO_4 para a produção de H_2O_2

Para as análises das diferentes concentrações de eletrólito de suporte sulfato de sódio usado manteve-se constante a densidade de corrente em 25 mA cm^{-2}, pH 3, temperatura em 30 °C. A variação da produção de H_2O_2 pela redução de oxigênio no cátodo ADE apresentam-se na Figura 3.33.

Na Figura 3.33 percebe-se que a melhor produção de peróxido de hidrogênio corresponde quando se usa 0,2 mol L^{-1} de Na_2SO_4, onde aos 20 minutos se gera 20 mg L^{-1} de H_2O_2, em seguida das concentrações de 0,1 e 0,05 mol L^{-1} de Na_2SO_4 produzindo cerca de 17 e 15 mg L^{-1} de H_2O_2 respectivamente.[45]

As concentrações de eletrólitos suporte foram usadas nos experimentos de eletro-Fenton o apropriado foi de 0,05 mol L^{-1} de Na_2SO_4 para densidade de corrente de 25 mA cm^{-2}. De acordo com os reportes da literatura o aumento na concentração do eletrólito suporte resulta também no aumento da remoção de COT.[29] Nos processos eletroquímicos, os poluentes podem ser oxidados diretamente sendo adsorvidos na superfície do eletrodo e destruídos por transferências de elétrons ou indiretamente, em que ocorre a produção "*in situ*" de espécies altamente oxidantes ($Cl_2^{\cdot}$/OCl^- produzidos no eletrodo quando a presença de NaCl como eletrólito suporte).[1]

3.3.4. Efeito do pH na produção de H_2O_2

Para as análises dos valores de pH, considerou-se a área de 22 cm^2 de eletrodo ADE, onde se mantém constante a concentração do eletrólito suporte de 0,05 mol L^{-1} de Na_2SO_4, densidade de corrente 25 mA cm^{-2}, agitação constante, temperatura de 30°C, variando os valores de pH nas eletrólises para a formação de H_2O_2 pela redução de oxigênio no cátodo ADE apresentado na Figura 3.34.

Na Figura 3.34 percebe-se que o melhor valor de pH para a produção de peróxido de hidrogênio foi o pH 3, onde aos 20 minutos se gerou 17 mg L^{-1} de H_2O_2, em seguida do pH 2,8 e pH 3,2 com produção de 16,5 e 16,1 mg L^{-1} de H_2O_2, respectivamente.

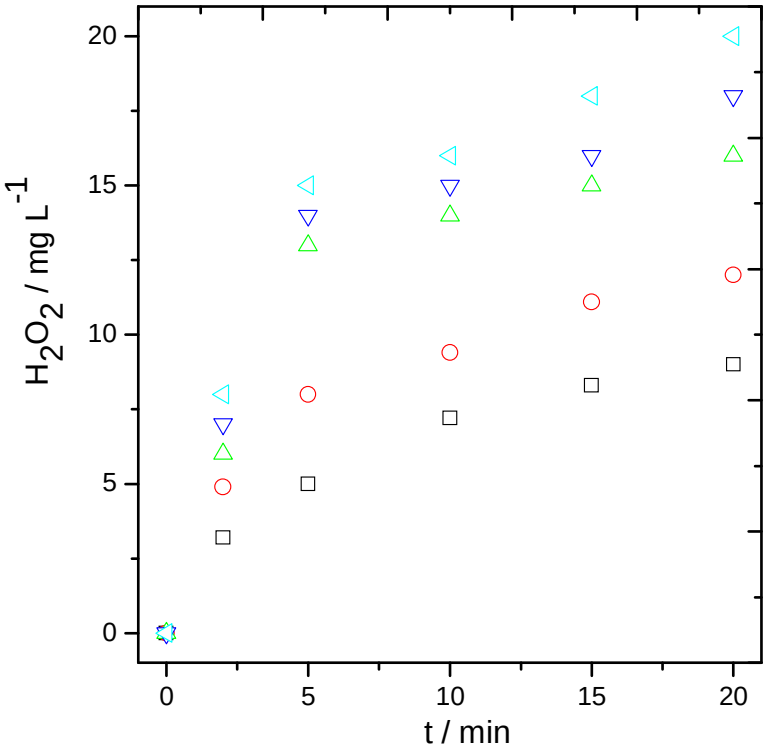


Figura 3.33 – Produção de peróxido de hidrogênio na célula eletrolítica, variando a concentração do eletrólito Na_2SO_3 em: 0,01 (■), 0,02 (●), 0,05 (▲), 0,10 (▼) e 0,20 (◀) mol L^{-1} (condições: cátodo de ADE, ânodo de platina, j = 25 mA cm^{-2}, pH 3, 30°C e borbulhamento com oxigênio).

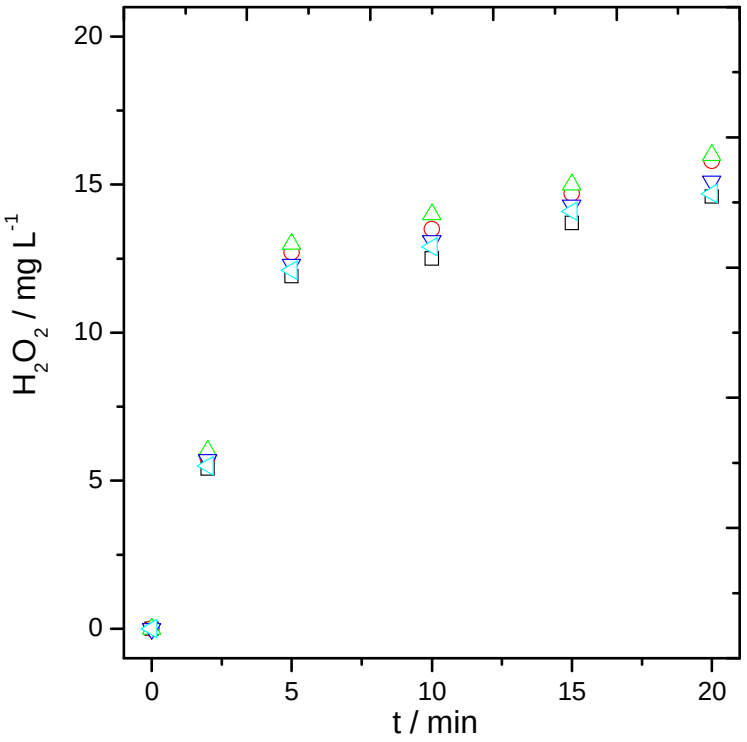


Figura 3.34 – Produção de peróxido de hidrogênio na célula eletrolítica, variando o pH em: 2,6 (■), 2,8 (●), 3,0 (▲), 3,2 (▼) e 3,4 (◀) (condições: cátodo de ADE, ânodo de platina, j = 25 mA cm^{-2}, 0,05 mol L^{-1} de Na_2SO_4, 30°C e borbulhamento com oxigênio).

3.3.5. Efeito da concentração de Fe^{2+} na degradação de MeP pelo processo eletro-Fenton

Depois de avaliar experimentos as melhores condições para a produção de peróxido de hidrogênio depois de 5 minutos de produzir 12,8 mg L^{-1} de H_2O_2 na célula mantendo constante a densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} com cátodo de ADE, ânodo de platina e eletrodo de referência de mercúrio, se realiza degradações de 100 mg L^{-1} de MeP, gasificado com oxigênio, todas com pH inicial de 3, mantidas em 30 °C e as concentrações de Fe^{2+} são variadas entre 1 e 4 mg L^{-1}, são apresentados os melhores resultados na Figura 3.35.

Depois de fazer os tratamentos estatísticos tem-se as constantes cinéticas de degradação de primeira ordem de cada um dos experimentos, os quais são apresentados na Tabela 3.13 apresentado suas linearidades correspondentes.

Verificou-se na Tabela 3.13 que a curva que tem uma maior degradação é o experimento no qual se utilizou-se 4 mg L^{-1} de Fe^{2+} com a constante de degradação igual a 0,571 min^{-1} e em 10 minutos degradou a 99% do MeP. Com 3 mg L^{-1} de Fe^{2+} obteve-se a constante de degradação de 0,327 min^{-1} onde em 10 minutos conseguiu-se degradar 89%do MeP, com 2 e 1 mg L^{-1} de Fe^{2+} obteve-se as seguintes constantes de degradação 0,167 e 0,121 min^{-1} de Fe^{2+} respectivamente. Sendo a melhor condição quando utilizado 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}.

Essa tendência indica que a deficiência de Fe^{2+} para a quantidade de 12,8 mg L^{-1} de H_2O_2 produzido não gera a quantidade de radicais hidroxila produzidas necessárias para a degradação do MeP, pois seguindo a equação 1.2, o Fe^{2+} reage com o H_2O_2, e depois o excesso de H_2O_2 pode reagir com os radicais hidroxila (eq. 1.9) e também com os radicais hidroperoxilas (eq. 1.10) diminuindo a concentração efetiva dos oxidantes para degradar o MeP. Também o Fe^{3+} residual volta para o Fe^{2+} e pode reagir com o H_2O_2 produzido novamente gerando as radicais hidroxilas. Na literatura é reportado que a quantidade de H_2O_2 se produz em condições ácidas, razão para pela qual o pH no presente trabalho foi mantido na faixa ácida.[29]

Depois se realizou as mineralizações de 100 mg L^{-1} de MeP (63 mg L^{-1} de COT), variando as concentrações de Fe^{2+} entre 1 e 4 mg L^{-1}, os melhores resultados

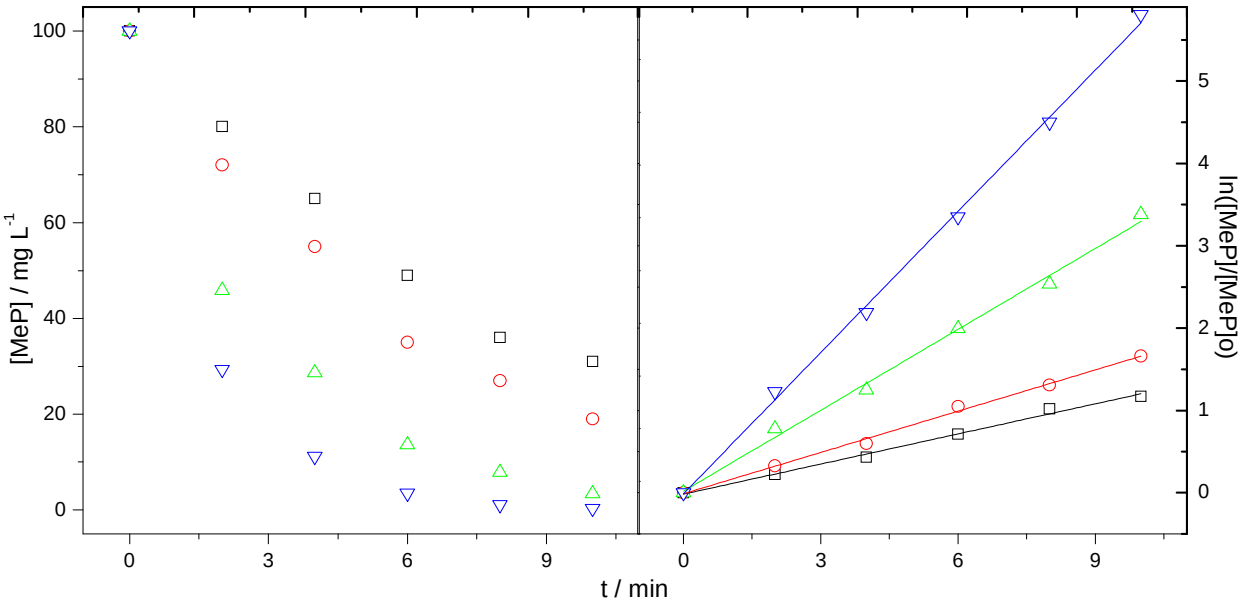


Figura 3.35 – Variação da concentração de MeP em função do tempo de tratamento e determinação de curva cinética de pseudo 1ª ordem em diferentes concentrações de Fe^{2+}: 1 (■), 2 (●), 3 (▲) e 4 (▼) mg L^{-1} para o processo eletro-Fenton (condições: j = 25 mA cm^{-2}, cátodo ADE, ânodo de platina, 0,05 mol L^{-1} Na_2SO_4, 30°C, pH 3, agitação e borbulhamento de oxigênio constante).

Tabela 3.13 - Constantes cinéticas de degradações de 100 mg L^{-1} de MeP no processo eletro-Fenton, com j = 25 mA cm^{-2} na célula com cátodo ADE, ânodo de platina, 30°C, pH 3, agitação e borbulhamento de oxigênio constante, variando a concentração de Fe^{2+}(de 1 a 4 mg L^{-1})

Fe^{2+}/mg L^{-1}	Constante de degradação (k) / min^{-1}	R^2
1	0,121	0,9918
2	0,167	0,9953
3	0,327	0,9941
4	0,571	0,9980

são apresentados na Figura 3.36. Considera-se como a melhor mineralização quando utilizado 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, pois atinge cerca de 37% de remoção COT em 20 minutos de tratamento. A remoção de COT é diretamente proporcional à densidade de corrente e aumento de tempo.[29]

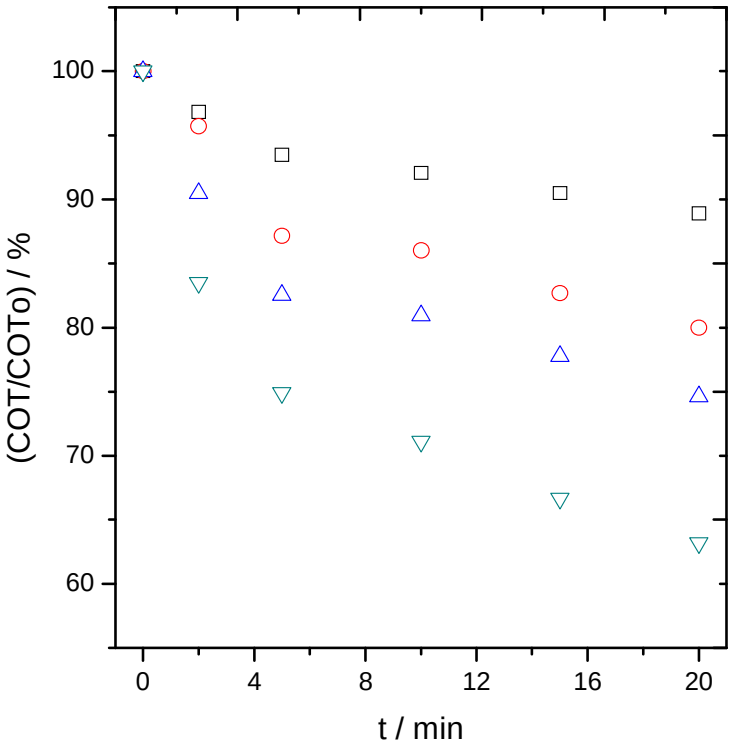


Figura 3.36 – Curvas das mineralizações de 100 mg L^{-1} de MeP (63 mg L^{-1} de COT) no processo eletro-Fenton com j = 25 mA cm^{-2} na célula com cátodo ADE, ânodo de platina, pH = 3, 30°C, borbulhamento de oxigênio, 0,05 mol L^{-1} de Na_2SO_4 e variando as concentrações de Fe^{2+} em: 1 (■), 2 (●), 3 (▲) e 4 (▼) mg L^{-1}.

3.3.6. Efeito da temperatura na degradação de MeP pelo processo eletro-Fenton

Finalmente se avalia o efeito da temperatura na degradação de 100 mg L^{-1} de MeP com 13 mg L^{-1} de H_2O_2 produzido em 5 minutos com densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} com cátodo de ADE, ânodo de platina e eletrodo de referência de mercúrio, gasificado com oxigênio, 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, pH 3, realizou-se os experimentos. Os melhores resultados são apresentados na Figura 3.37.

As melhores degradações de MeP ocorrem com as temperaturas em 30, 25 e 35°C em ordem decrescente obtendo o decaimento da concentração do MeP em aproximadamente 99, 96 e 93% respectivamente. As constantes cinéticas de degradação são apresentadas na Tabela 3.14.

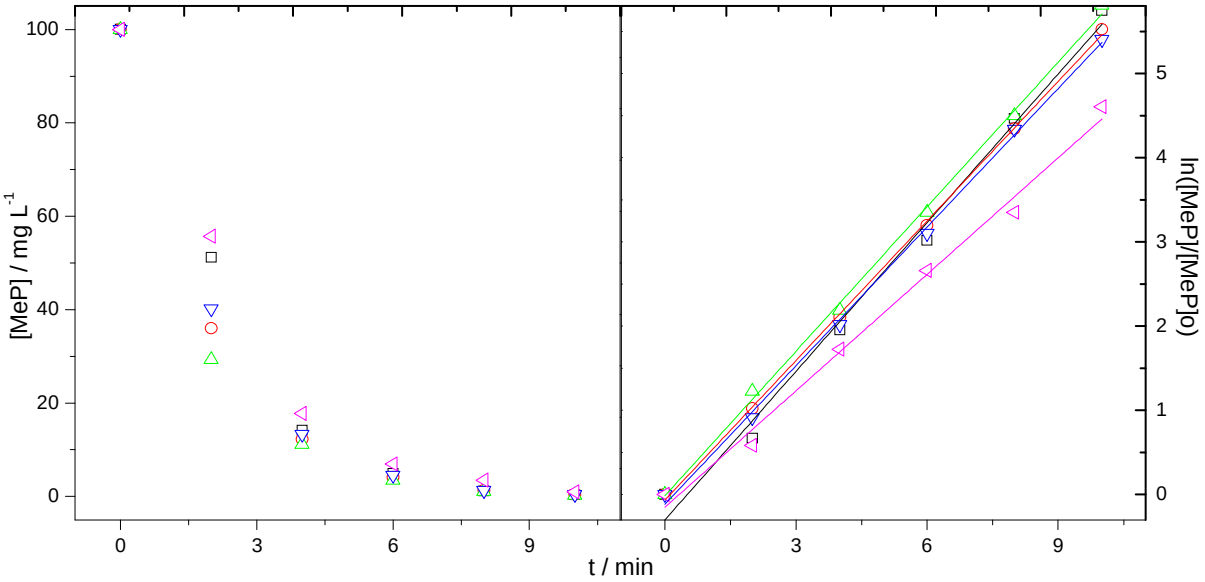


Figura 3.37 - Variação da concentração de MeP em função do tempo de tratamento e determinação de curva cinética de pseudo 1ª ordem em diferentes temperaturas: 20 (■), 25 (●), 30 (▲), 35 (▼) e 40 (◀) °C para o processo eletro-Fenton (condições: 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, j = 25 mA cm^{-2}, cátodo ADE, ânodo de platina, 0,05 mol L^{-1} Na_2SO_4, 30°C, pH = 3, agitação e borbulhamento de oxigênio constante).

Tabela 3.14 - Constantes cinéticas de degradações de 100 mg L^{-1} de MeP no processo eletro-Fenton, com 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, j = 25 mA cm^{-2} na célula com cátodo ADE, ânodo de platina, pH = 3, agitação e borbulhamento de oxigênio constante, variando a temperatura (de 20 a40 °C)

Temperatura / °C	Constante de degradação (k) / min^{-1}	R^2
20	0,538	0,988
25	0,552	0,9992
30	0,571	0,9980
35	0,548	0,9980
40	0,460	0,9903

A melhor temperatura foi em 30°C, com constante de degradação de 0,571 min^{-1}, pois segue a reação de primeira ordem, com boa linearidade. Em seguida avaliou-se o efeito da temperatura na mineralização com as mesmas condições a diferentes temperaturas, os melhores resultados são apresentados na Figura 3.38.

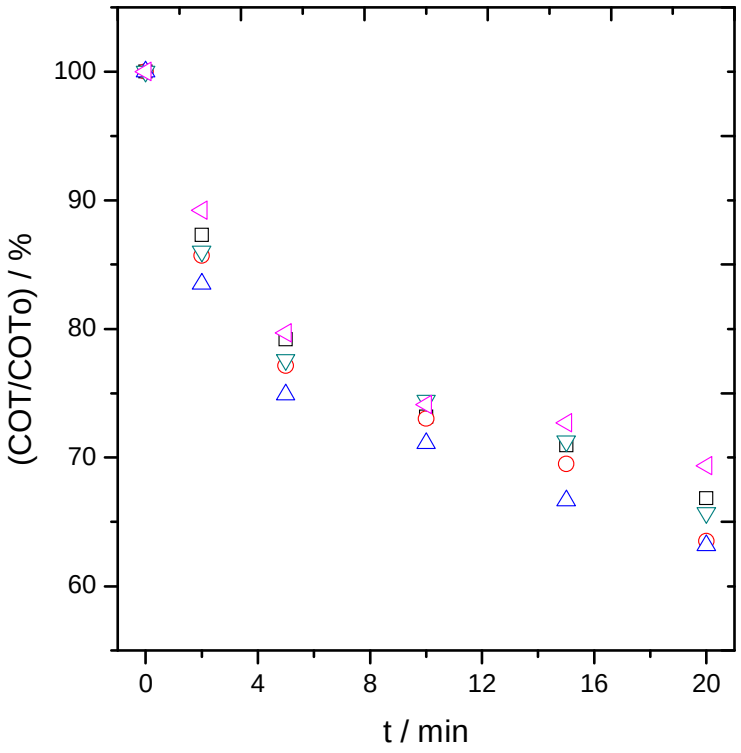


Figura 3.38 – Curvas das mineralizações de 100 mg L^{-1} de MeP (63 mg L^{-1} de COT) no processo eletro-Fenton com 4 mg L^{-1} de Fe^{2+}, j = 25 mA cm^{-2} na célula com cátodo ADE, ânodo de platina, pH = 3, borbulhamento de oxigênio, 0,05 mol L^{-1} de Na_2SO_4 e variando as temperaturas em: 20 (■), 25 (●), 30 (▼), 35 (▲) e 40 (◀) °C.

Nota-se que a melhor mineralização de 63 mg L^{-1} COT aconteceu em 30°C, pois há maior geração de radicais hidroxilas e todos os intermediários são destruídos seguindo o exemplo do processo foto-Fenton.

3.3.7. Discussão Geral na degradação de MeP pelo processo eletro-Fenton

A possível rota de degradação sugerida para o MeP é a[25] conversão de parabenos para ácido 4-hidroxibenzóico e depois a transformação de ácido 4-hidroxibenzóico em fenol. A descarboxilação do ácido 4-hidroxibenzóico para fenol de maneira estequiométrica.[49] Em reações de tipo eletro-Fenton, a formação de complexos Fe^{2+} e/ou Fe^{3+} com reagentes e/ou intermediários reduz a eficiência do processo. A formação de um complexo ácido Fe(III)-p-hidroxibenzóico parece ser um etapa-chave para iniciar o seu mecanismo de oxidação [4], muito semelhante à degradação de fenol.[21] A degradação segue cinética de primeira ordem em todos os processos de degradação avaliados e percebe-se que foi influenciada tanto pelo pH da solução quanto pela concentração inicial de Fe^{2+}.[24]

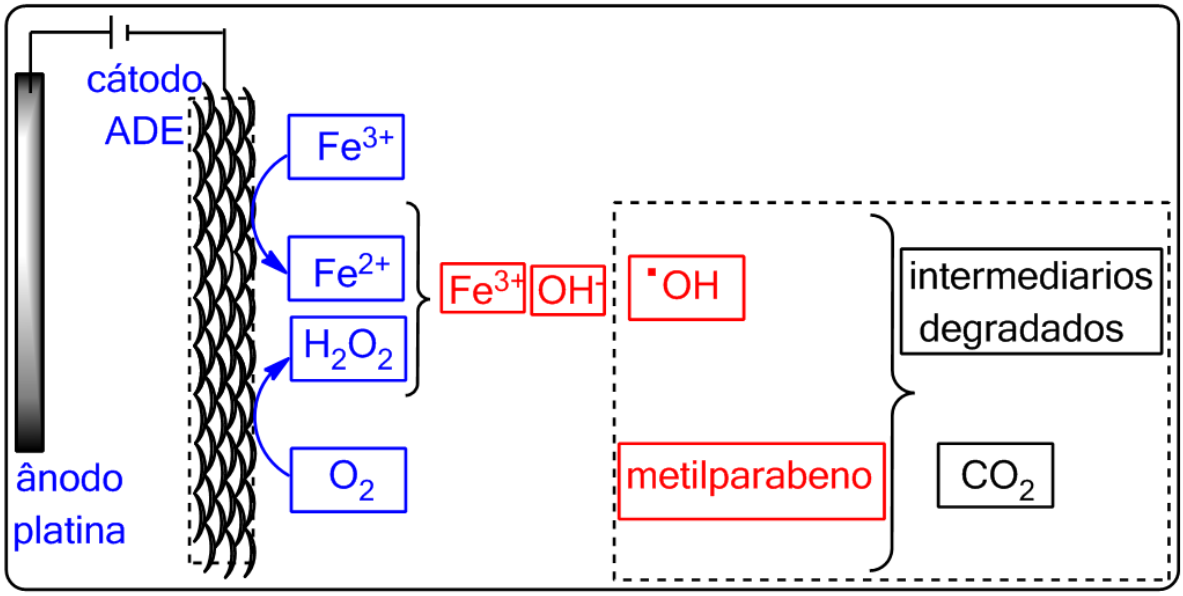


Figura 3.39 – Esquema geral da possível degradação de MeP pelo processo eletro-Fenton.

Tabela 3.15 - Planejamento fatorial 3^2 para as degradações por eletro-Fenton

Ordem	Fe^{2+}/ mg L^{-1}	Temperatura / °C	k / min^{-1}
1	2	25	0,145
2	2	30	0,167
3	2	35	0,139
4	3	35	0,412
5	3	25	0,302
6	4	35	0,548
7	3	30	0,327
8	4	30	0,571
9	4	25	0,552

Para determinar uma faixa acessível onde a degradação seja muito eficiente, se fez uma análise do planejamento fatorial de 3 níveis e de 2 variáveis.[33]

Com o programa Statitica7 se fez as curvas de resposta das constantes cinéticas de degradação para cada parâmetro que influência o processo eletro-Fenton. Da Figura 3.40 pode-se observar que a faixas apropriadas são: Fe^{2+}: 4,0 a 4,4 mg L^{-1}, j = 25 mA cm^{-2} , pH: 3,0 e temperatura: 28-32 °C.

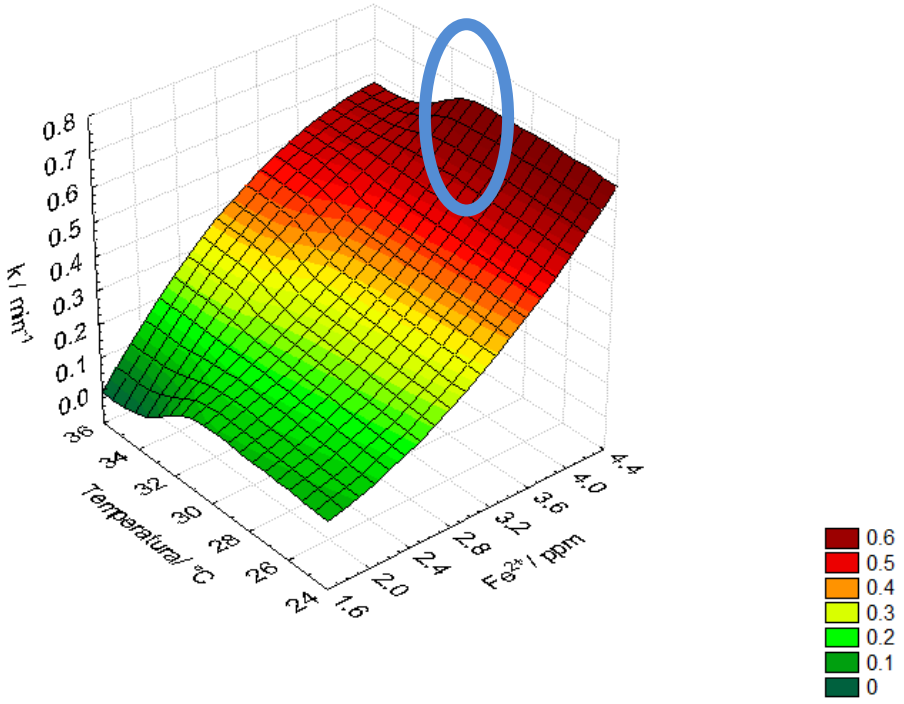


Figura 3.40 – Influência do Fe^{2+} e a temperatura nas análises das constantes cinéticas de degradação de MeP pelo processo eletro-Fenton.

Tabela 3.16 - Comparação de degradação de MeP por Fenton e eletro-Fenton

	$[Fe^{2+}]$ / mg L^{-1}	j / mA cm^{-2}	pH	T / °C	k / min^{-1}	R^2
Fenton	16	----	3	30	0,262	0,9994
eletro-Fenton	4	25	3	30	0,571	0,9980

Para fazer uma análise de comparação entre os métodos, discute-se os parâmetros envolvidos na Tabela 3.16. Onde as principais vantagens do processo eletro-Fenton são: regeração dos íons de Fe(III) a Fe(II) na célula além do produzir H_2O_2 controlado no cátodo de acordo a melhor proporção $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$: 13/4 cada 5 minutos.

Na última década estes métodos baseados em Fenton e seus derivados oferecem muitas vantagens tais como a compatibilidade ambiental, versatilidade, eficiência de energia, segurança, seletividade, facilidade para a automação[39] como foram verificadas e comparadas no presente projeto de mestrado.

Tabela 3.17 – Comparação de diferentes métodos de degradação de MeP

Método de degradação	**MeP/mg L^{-1}**	**Materiais e condições de operação**	**Tempo de deg. / min**	**% degradação**
Biológica[51]	715	Bactéria. cepacia SB6	4608 (8dias)	99%
Fenton	100	16 mg L^{-1} de Fe^{2+} 62 mg L^{-1} de H_2O_2 pH = 3; 30 °C	21	99%
foto-Fenton	100	Lâmpada UV de 4 W 4 mg L^{-1} de Fe^{2+} 52 mg L^{-1} de H_2O_2 pH = 3; 30 °C	16	99%
eletro-Fenton	100	4 mg L^{-1} de Fe^{2+} j = 25 mA cm^{-2} pH = 3; 30 °C	12	99%

Na comparação geral dos processos podemos considerar também uma degradação com processos biológicos (bactéria cepacea SB6) para ter o melhor panorama de quanto eficientes são as degradações com processo oxidativos avançados. Pois o presente projeto fornece os dados experimentais para verificar as faixas de concentrações permitidas de concentrações dos reagentes.

3.4. Rota de degradação de MeP.

Baseando-se em outros estudos publicados na literatura pode-se considerar que a degradação de metil parabeno seguida pelos processos Fenton no presente trabalho é a mesma rota de degradação. Onde há a possibilidade de ocorrer a inserção do radical hidroxila[40] e degradação de MeP até ácido 4-hidroxibenzoico e fenol.[49]

A mais próxima rota é com oxidação eletroquímica e degradação de MeP com ânodo de diamante dopado com boro[52] conseguiram identificar os intermadiarios formados com cromatografia gasosa: depois da eliminação do metoxil se forma o ácido p-hidroxibenzoico(I), seguindo a hidroxilação obtêm fenol(II) que a sua vez

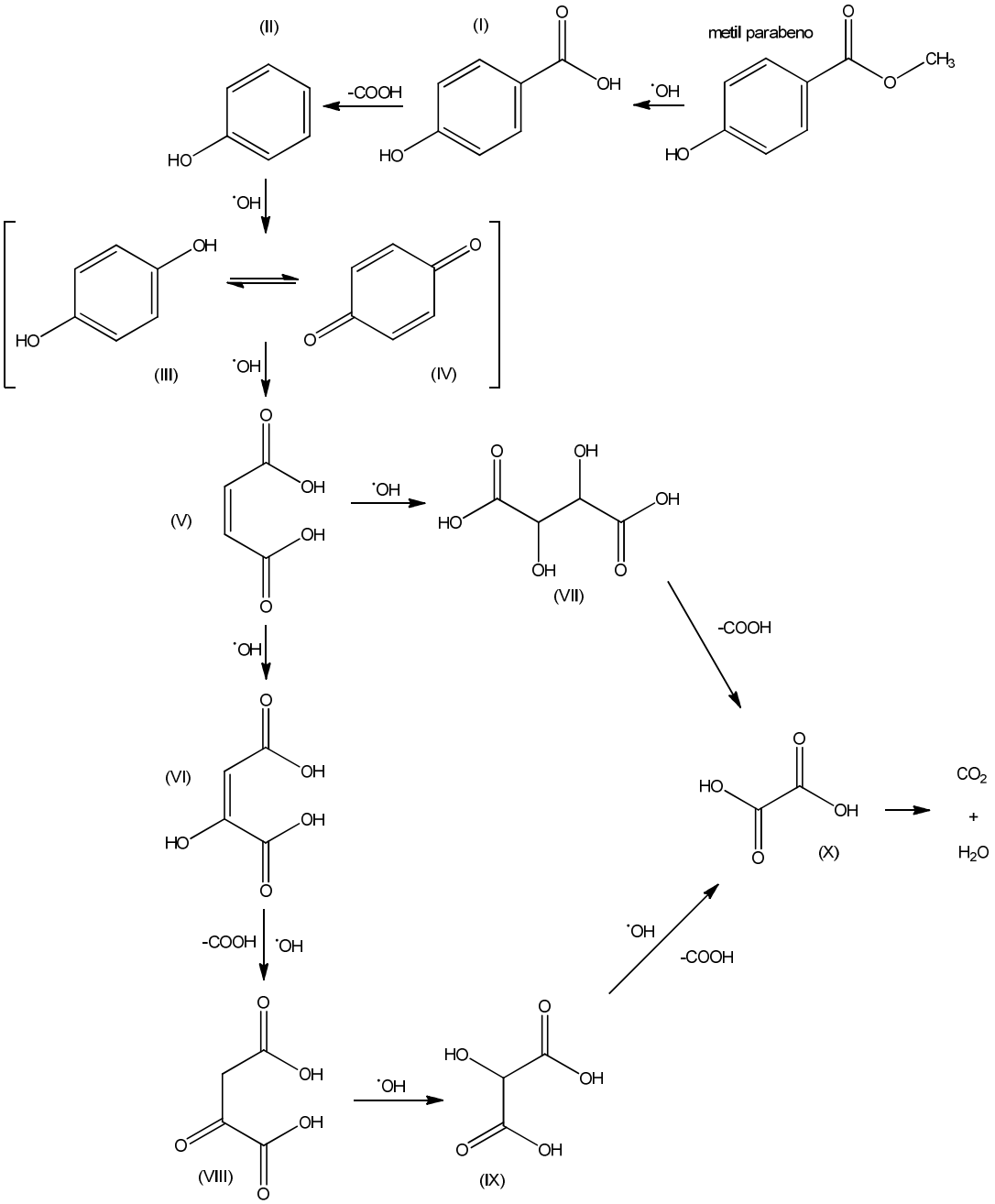


Figura 3.41 - Proposta de possível rota de degradação de MeP.[52]

poderia se formado intermediários de catecol(III) e tautomero benzoquinona(IV). Depois seguindo a hidroxilação pode se formar acido malico(VI) e acido tartarico(VII) chegando a acido malonico(VIII) e ácido 3-hidroxi-propanedoico(IX) convertendo para ácido oxálico e finalmente a CO_2 (mineralização completa).

Capítulo 4

Conclusões e perspectivas

Neste trabalho os processos oxidativos avançados com reagentes de Fenton foram realizados com sucesso na degradação de metilparabeno em meio aquoso, onde se avaliaram os diferentes efeitos que modificam o tempo de degradação.

Processo Fenton: 99,5% de degradação; 33% de $COT_{REMOÇÃO}$ nos primeiros 21 minutos;

Processo foto-Fenton: 99,5% de degradação; 32% de $COT_{REMOÇÃO}$, após 16 minutos de reação.

Processo eletro-Fenton, 99,5% de degradação; 34% $COT_{REMOÇÃO}$, após 12 minutos de reação.

O processo eletro-Fenton apresentou os melhores resultados. As comparações entre os processos estudados são principalmente para determinar a melhor constante cinética de degradação entre estas, onde o processo eletro-Fenton mostrou-se satisfatório e eficiente.

Nos sistemas estudados revelaram-se como bons processos para este tipo de degradações de compostos orgânicos como metil parabeno, pois a mineralização conseguida nos processos é de grande eficiência e estiveram em concordância com o comportamento esperado.

Perspectivas Futuras

Com base nos resultados e observações que foram feitas no decorrer do desenvolvimento do presente projeto, trabalhos futuros poderão ser realizados para estudar i) as degradações de MeP por foto-Fenton com lâmpadas de UV de maior potência, ii) as degradações de MEP por eletro-Fenton com cátodos de diamante dopado com boro e de difusão gasosa, além de utilizar como ânodo de sacrifício eletrodos de ferro; iii) a possibilidade de construção de um reator para degradações combinando os processos foto-Fenton e eletro-Fenton (eletro-foto-Fenton) para análise de possível sinergia; iv) o uso dos processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton para degradação de outros disruptores endócrinos; v) a formação de produtos intermediários produzidos; vi) avaliar suas toxicidades.

Referências bibliográficas

[1] MOREIRA, Karla. **Aplicação dos processos oxidativos, redutivos e (foto) eletroquímicos na degradação de fármacos em meio aquoso.** 2011. 147f. Tese (Doutorado)- Departamento de Química- Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

[2] MOLINARI, R.; PIRILLO, F.; LODDO, V.; PALMISANO, L. Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO_2 and a nanofiltration membrane reactor. **Catalysis Today**, v. 118, p. 205-213.2006.

[3] STUMEPF, M.; TERNES, T.; WILKEN, R.; RODRIGUES, S.; BAUMANN, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 135-141, 1999.

[4] ARAÑA, J.; ORTEGA, J.; HERRERA, J.; DOÑA, J.; GONZÁLEZ, O.; PÉREZ, J. Thermal effect of carboxylic acids in the degradation by photo-Fenton of high concentrations of ethylene glycol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 113-114, p. 107-115, 2012.

[5] SANTOS, S.; TROVÓ, A.; BAUTITZ, I.; FERNANDES, R. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

[6] WEN-SHING, C.; YI-CHANG, S. Removal of dinitrotoluenes in wastewater by sono-activated persulfate. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, p. 921-927, 2012.

[7] BELL, A. An endocrine disrupter increases growth and risky behavior in threespined stickleback (*Gasterosteus aculeatus*). **Hormones and Behavior,** v. 45, p.108-114, 2004.

[8] CALIMAN, F.; GARRILESCU, M. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment – A Review. **Clean**, v. 37, n. 4-5, p. 277-303, 2009.

[9] STUMEPF, M.; TERNES, T.; WILKEN, R.; VIANNA, S.; BAUMANN, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 225, p. 135-141, 1999.

[10] AMIN, A.; CHAUHAN, S.; DARE, M.; BANSAL, A. Degradation of parabens by pseudomonas beteli and burkholderia lateens. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 75, p. 206–212, 2010.

[11] SKARIA, C.; GAISFORD, S.; O'NEILL, M.; BUCKTON, G.; BEEZER, A. Stability assessment of pharmaceuticals by isothermal calorimetry: two component systems. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 292, p. 127-135, 2005.

[12] GONZALEZ, I.; BENITO, J.; RODRIGUEZ, I.; CELA, R. Evaluation of the occurrence and biodegradation of parabens and halogenated by-products in wastewater by accurate-mass liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight-mass spectrometry (LC-QTOF-MS). **Water Research**, v. 45, p.6770- 6780, 2009.

[13] HAYO, M.; WERF, V. Assesing the impact of pesticides on the environment. **Agriculture Ecosystems and Environment**, v. 60, p. 81-96, 1996.

[14] SCIALLI, A. Reproductive effects of the parabens. **Reproductive Toxicology**, v. 32, p. 138-140. 2011.

[15] YAMAMOTO, H,; TAMURA, I.; HIRATA, Y.; KATO, J.; KAGOTA, K.; KATSUKI, S.; YAMAMOTO, A.; KAGAMI, Y.; TATARAZAKO, N. Aquatic toxicity and ecological risk assessment of seven parabens: individual and additive approach. **Science of the Total Environment**, v. 410-411, p. 102-111, 2011.

[16] BARR, L.; METAXAS, G.; HARBACH, C.; SAVOY, L.; DARBRE, P. Measurement of paraben concentrations in human breast tissue at serial locations across the breast from axilla to sternum. **Journal of Applied Toxicology**, v. 32, p. 219-232, 2012.

[17] RAMÍREZ, N.; MARCÉ, R.; BORRULL, F. Determination of parabens in house dust by pressurised hot water extraction followed by stir bar sorptive extraction and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, p. 6226-6231, 2011.

[18] NOVA OPERSAN - Soluções Ambientais. Tratamento de efluentes. [S.l.]: Opersan Residuos Industriais, 2012. Disponível em: http://www.opersan.com.br/solucoes/tratamento-de-efluentes. Acesso em: 18 fev. 2014.

[19] BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 6570-6631, 2009.

[20] SOUZA, Kátia. **Degradação foto-Fenton de carbono orgânico total em efluentes da Indústria de beneficiamento de castanha de caju**. 2005. 78f. Tese(Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005

[21] BERNAT, Xavier. **Treatment of biorefractory wastewater through membrane-assisted oxidation processes**. 2010. 205f. Tese (Doutorado em Enginyeria Química) - Universitat Rovira I Virgili, Tarragona, 2010.

[22] VALCÁRCEL, Y.; MARTÍNEZ, F.; GONZÁLEZ-ALONSO, S.; SEGURA, Y.; CATALÁ, M.; MOLINA, R.; MONTERO-RUBIO, J.; MASTROIANNI, N.; LÓPEZ DE ALDA, M.; POSTIGO, C.; BARCELÓ, D. Drugs of abuse in surface and tap waters of the Tagus river basin: Heterogeneous photo-Fenton process is effective in their degradation. **Environment International**, v. 41, p. 35-43, 2012.

[23] SU, S.; GUO, W.; YI, C.; LENG, Y.; MA, Z. Degradation of amoxicillin in aqueous solution using sulphate radicals under ultrasound irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, p. 469–474, 2012.

[24] SILVA, S.; VELASCO, E. Enhanced sonochemical degradation of azure B dye by the electroFenton process. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, p. 174-178, 2012.

[25] LIN, Y.; FERRONATO, C.; DENG, N.; CHOVELON, J. Study of benzylparaben photocatalytic degradation by TiO_2. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, p 353-360, 2011.

[26] SHIJA, R.; SUNDERLAND, B.; McDONALD, C. Alkaline hydrolysis of methyl, ethyl and n-propyl 4-hydroxybenzoate esters in the liquid and frozen states, **International Journal of Pharmaceutics**, v. 80, p. 203-211, 1992.

[27] DE LA CRUZ, N.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GRANDJEAN, D.; DE ALENCASTRO, L.; PULGARÍN, C. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-Fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Research**, v. 46, p. 1947-1957, 2012.

[28] YAVUZ, Y.; OCAL, E.; SAVAS, A.; BAKIR, U. Treatment of dairy industry wastewater by EC and EF processes using hybrid Fe-Al plate electrodes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, p. 964–969, 2011.

[29] YAVUZ, Y. EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 53, p. 135-140, 2007.

[30] EIRAS, P.; CUELBAS, D. Um estudo comparativo sobre a eficiência de estratégias quimiométricas de otimização. **Química Nova**, v. 4, n. 17, p. 216-219, 1994.

[31] FERREIRA, M.; ANTUNES, A. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v. 5, p. 724-731, 1999.

[32] BOX-HUNTER-HUNTER. **Statistics for experiments-Na introduction to design, data analysis, and model building**. New York: John Wiley, 1978. 487p.

[33] BRERETON, R. **Chemometrics, data analysis for the laboratory and chemical plant**. New York: John Wiley, 2005. 300p.

[34] TEOFILO, R.; FERREIRA, M. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

[35] NETO, B.; SCARMINIO, I.; BRUNS, E. **Como fazer experimentos**. 4 ed. São Paulo: Bookman, 2010. 413p.

[36] JAMIL, M.; ATAULLAH, M.; IQBAL, K. Identification of photoproducts of folic acid and its degradation pathways in aqueous solution. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 31, p. 579 -588, 2003.

[37] ZHAO, B.; LI, X.; WANG, P. 2,4-Dichlorophenol degradation by an integrated process: photoelectrocatalytic oxidation and E-Fenton oxidation. **Photochemistry and Photobiology**, v. 83, p. 642-646, 2007.

[38] VIVIANE, K.; PERALTA, P.; FARIA, S. Imobilização de Ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1145-1149, 2008.

[39] TOLEDO, Ana. **Tratamento eletroquímico de resíduos industriais contendo misturas de fenol e formaldeído**. 2009. 85f. Tese (Mestrado em Físico-química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
[40] KHENG, T.; NOORSAADAH, A.; RAHMAN, M.; RADZI, B. Ozonation of parabens in aqueous solution: Kinetics and mechanism of degradation. **Chemosphere**, v. 81, p. 1446–1453, 2010.

[41] OLIVEIRA, M.; PUPO, R.; GOMES, J.; JARDIM, W.; ROHWEDDER, J. Sistema de Injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p.188-190, 2001.

[42] ZODDA, J.; MONTEFERRANTE, J.; EAKINS, M. Separation and simultaneous determination of methyl paraben and propyl paraben in Choletec* (kit for the preparation of Tc-99m mebrofenin) by high-performance liquid chromatography. **Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis**, v. 12, n. 4, p. 573-577, 1994.

[43] DURÁN, A.; MONTEAGUDO, J.; SAN MARTÍN, I. Photocatalytic treatment of an industrial effluent using artificial and solar UV radiation: An operational cost study on a pilot plant scale. **Journal of Environmental Management**, v. 98, p. 1-4, 2012.

[44] MIZUNO, H.; HIRAI, H.; KAWAI, S.; NISHIDA, T. Removal of estrogenic activity of iso-butylparaben and n-butylparaben by laccase in the presence of 1-hydroxybenzotriazole. **Biodegradation**,v. 20, p.533–539, 2009.

[45] SIEDLECKA, E.; STEPNOWSKI, P. Phenols degradation by Fenton reaction in the presence of chlorides and sulfates. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 14, n. 6, p. 823-828, 2005.

[46] RAVI, J.; PARAG, G. Degradation of dichlorvos using hydrodynamic cavitation based treatment strategies. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, p. 532–539, 2012.

[47] STATISTICA 7® for Windows 2007. version 7. Tulsa: StatSoft, 2013. 1 CD ROM.

[48] SANTOS, L.; SCHMITT, C.; POLI, A.; NEUMANN, M. Photo-Fenton degradation of poly(ethyleneglycol). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 3, p. 540-545, 2011.

[49] BEAUDET, F.; VILLEMUR, R.; DUPONT, L.; JEAN-GUY, R.; VALKOVA, N.; LÉPINE, F.; LOREDANA, M. Hydrolysis of 4-hydroxybenzoic acid esters (parabens) and their aerobic transformation into phenol by the resistant *enterobacter cloacae*

strain EM. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 67, n. 6, p. 2404-2409, 2011.

[50] OTURAN, N.; ZHOU, M.; OTURAN, M. Metomyl degradation by electro-Fenton and electro-Fenton-like processes: A kinetics study of the effect of the nature and concentration of some transition metal ions as catalyst. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, p.10605–10611, 2010.

[51] HUTCHINSON, J.; RUNGE, W.; MULVEY, M.; NORRIS, G.; YETMAN, M.; VALKOVA, N.; VILLEMUR, R.; LEPINE, F. Burkholderia cepacia infections associated with intrinsically contaminated ultrasound gel: the role of microbial degradation of parabens. **Infection Control and Hospital Epidemiology**, v. 25, n. 4, p. 291-296, 2004.

[52] STETER, J.; ROCHA, R.; DIONÍSIO, D.; LANZA, M.; MOTHEO, A. Electrochemical oxidation route of methyl paraben on a boron-doped diamond anode. **Electrochimica Acta**, v. 117, p. 127–133, 2014.

Anexo 01

CONAMA – ÁGUA: CLASSIFICAÇÃO e QUALIDADE

Para as águas de **classe 1** são estabelecidos os seguintes limites e/ou condições: materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes; óleos e graxas: virtualmente ausentes; substâncias que comuniquem gosto ou odor: virtualmente ausentes; corantes artificiais: virtualmente ausentes; substâncias que formem depósitos objetáveis: virtualmente ausentes; coliformes: para o uso de recreação de contato primário deve ser obedecido o Art. 26 desta Resolução que se segue:

pH: 6.0 a 9.0

Substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos):

Cloretos	250 mg/l Cl
Cloro Residual	0,01 mg/l Cl
Índice de Fenóis	0,001 mg/l C_6H_5OH
Ferro solúvel	0,3 mg/l Fe
Sólidos dissolvidos totais	500 mg/l
Sulfatos	250 mg/l SO_4

Para as **águas de Classe 2**, são estabelecidos os mesmos limites ou condições de Classe 1 com exceção dos seguintes:
não será permitida a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais;
Coliformes: para uso de recreação de contato primário deverá ser obedecido o Art 26 desta Resolução. Para os demais usos, não deverá ser excedido um limite de 1.000 coliformes fecais por 100 mililitros;
Cor: até 75 mg Pt/l

Para **as águas de Classe 3** são estabelecidos os seguintes limites ou condições: materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes; óleos e graxas: virtualmente ausentes; substâncias que comuniquem gosto ou odor: virtualmente ausentes; não será permitida a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e

filtração convencionais; substâncias que formem depósitos objetáveis: virtualmente ausentes; número de coliformes fecais: até 4. 000 por 100 mililitros.

Cor: até 75 mg Pt/l

pH: 6. 0 a 9. 0

Substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos):

Cloretos	250 mg/l Cl
Índice de Fenóis	0,3 mg/l C_6H_5OH
Ferro solúvel	5,0 mg/l Fe
Nitrato	10 mg/l N
Sólidos dissolvidos totais	500 mg/l
Sulfatos	250 mg/l SO_4

Para as águas de Classe 4, são estabelecidos os limites ou condições seguintes: materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes; odor e aspecto: não objetáveis;

óleos e graxas: toleram-se irridicências;

Índice de fenóis: até 1,0 mg/l C_6H_5OH

pH: 6 a 9.

Para as águas de Classe 5 (salinas), são estabelecidos os limites ou condições seguintes: Oxigênio Dissolvido: não inferior a 6 mg/l O2 , em qualquer amostra; pH: 6,5 à 8,5, não devendo haver uma mudança do pH natural maior do que 0,2 unidades; Substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos):

Cloro residual	0,01 mg/l Cl
Índice de fenóis	0,001 mg/l C_6H_5OH
Ferro	0,3 mg/l Fe

Para as águas de Classe 6, são estabelecidos os limites ou condições seguintes:

pH: 6,5 à 8,5 não devendo haver uma mudança do pH natural maior do que 0,2 unidades;

Para as águas de Classe 7 (salobras), são estabelecidos os limites ou condições seguintes:

a) DBO5 dias a 20°C: até 5 mg/l O_2

b) oxigênio dissolvido: não inferior a 5 mg/l O_2, em qualquer amostra;

pH: 6,5 a 8,5

óleos e graxas: virtualmente ausentes;

materiais flutuantes: virtualmente ausentes:

substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos):

Índice de fenóis	0,001mg/l C6H5 OH

Art. 21 - Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam às seguintes condições:

pH: entre 5 a 9;

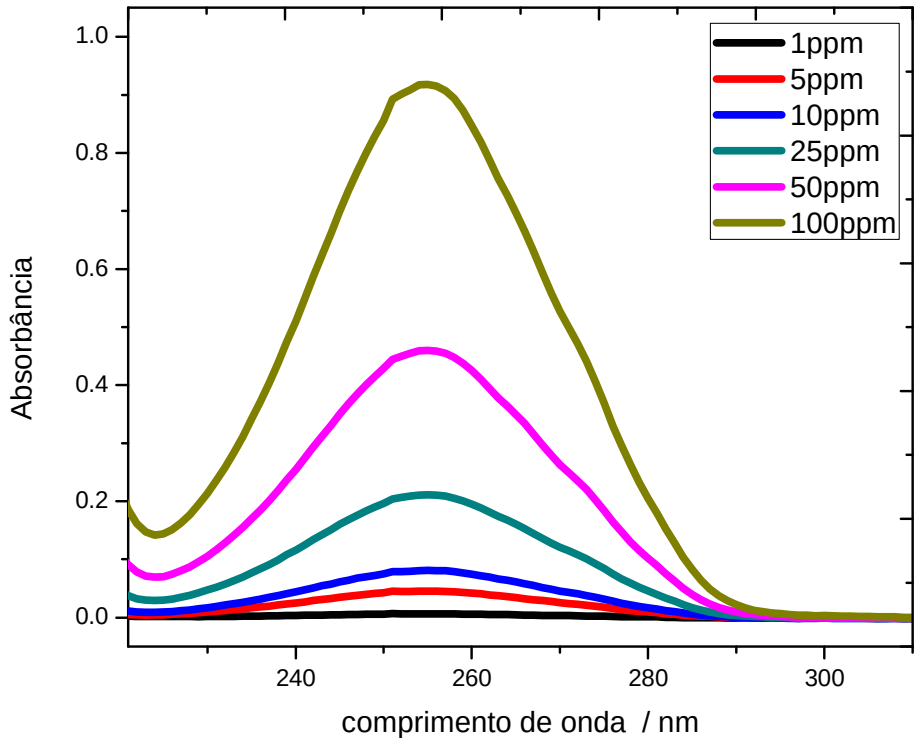
Temperatura: inferior a 40°C, sendo que a elevação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C;

Materiais sedimentáveis: até 1 ml/litro em teste de 1 hora em cone Inhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

Índice de fenóis	0,5 mg/l C_6H_5OH
Ferro solúvel	15,0 mg/l Fe

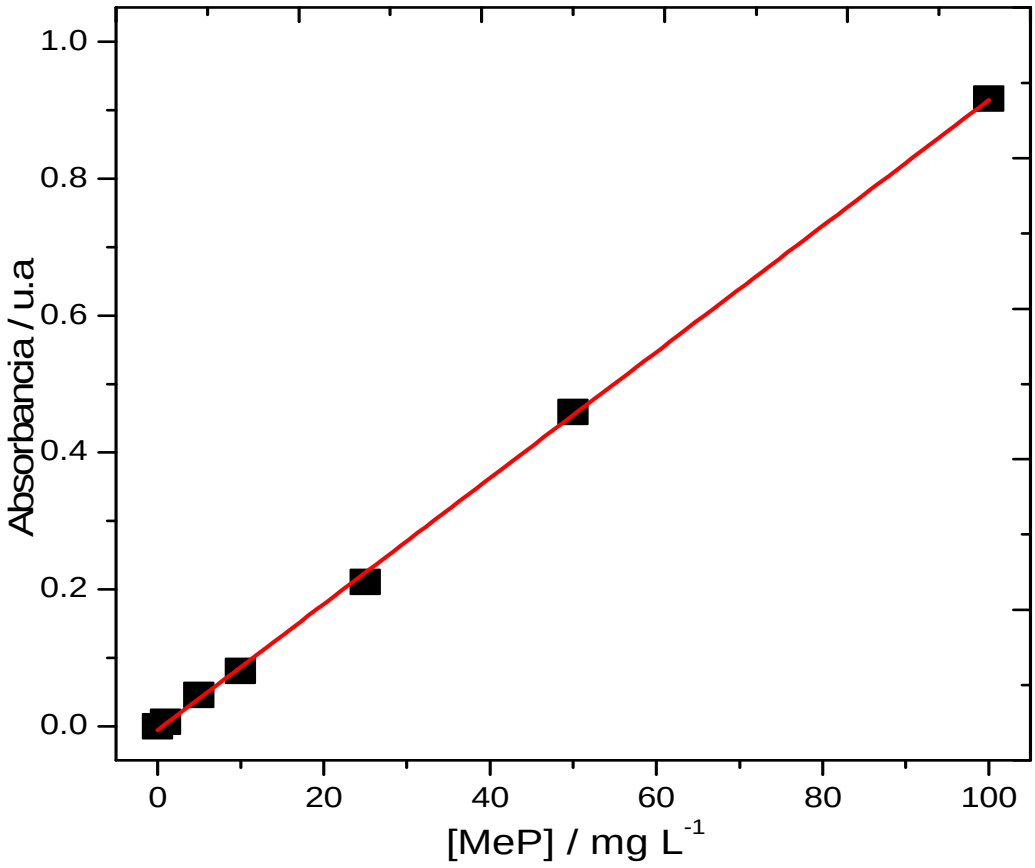
ANEXO 02

Espectros obtidos para diferentes concentrações de MeP em diferentes comprimentos de onda usando espectrofotômetro de UV-Vis.



ANEXO 03

Curva de calibração obtida de diferentes concentrações de MeP em espectrometro UV (254nm).

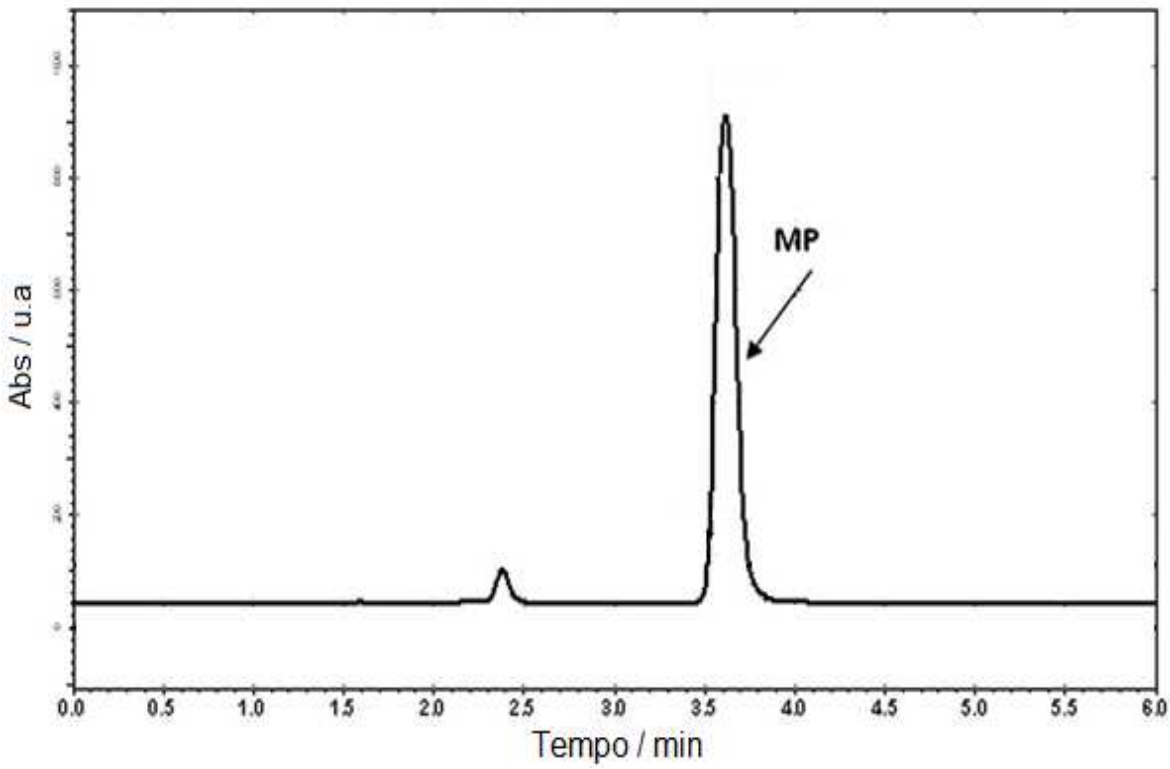


Abs = 0. 0092*[MeP] - 0. 0057 R^2 = 0. 9995

Sempre que R^2>0. 95 expressa boa linearidade.

Anexo 04

Cromatograma representativo do MeP com CLAE.



(Tempo de retenção de 3,6 minutos, fase móvel: [acetonitrila]/[água]: 40/60. Coluna C_{18}.)

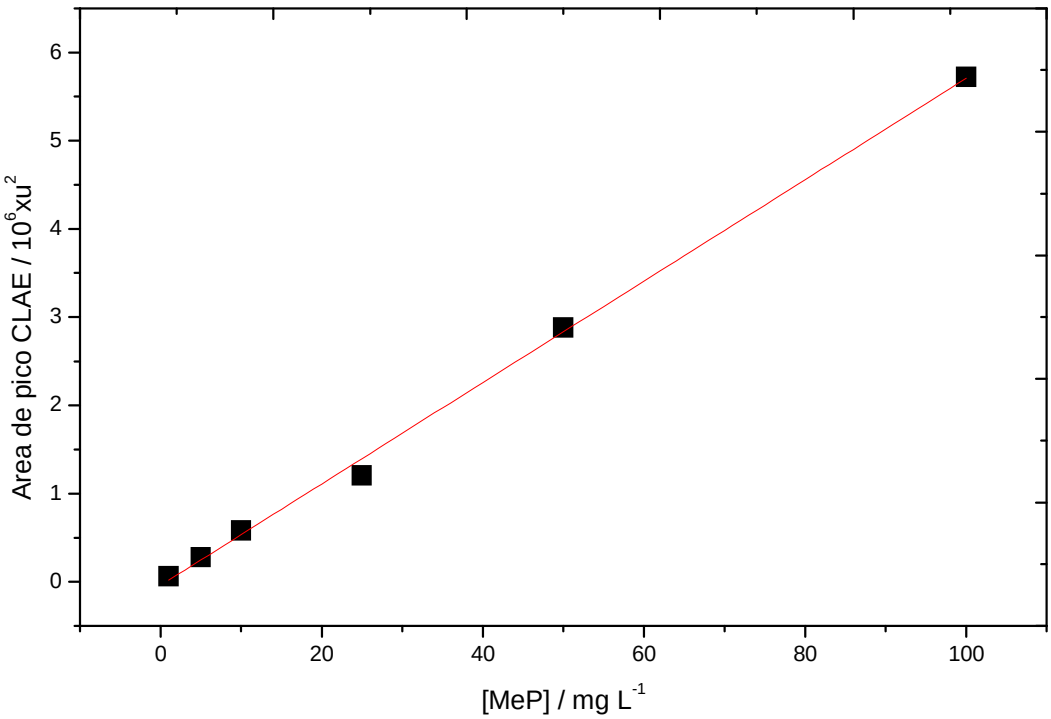
Anexo 05

Valores obtidos para a curva de calibração de MeP por CLAE.

[MeP]	CLAE
mg L^{-1}	**Área do pico**
1	63640
5	279695
10	582656
25	1206056
50	2880130
100	5722820

Anexo 06

Curva de calibração obtida de MEP por CLAE.



Área= 57454*[MeP] – 39807 R^2= 0. 9992