

Dissertação de Mestrado

DEGRADAÇÃO DO 2,4,6-TRICLOROFENOL ATRAVÉS DE REDUÇÃO MEDIADA POR COBRE DE VALÊNCIA ZERO ACOPLADA A OXIDAÇÃO UV/H₂O₂

Larissa Pinheiro de Souza

Natal, janeiro de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE



CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DEGRADAÇÃO DO 2,4,6-TRICLOROFENOL ATRAVÉS DE
REDUÇÃO MEDIADA POR COBRE DE VALÊNCIA ZERO
ACOPLADA A OXIDAÇÃO UV/H₂O₂**

LARISSA PINHEIRO DE SOUZA

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho

Coorientadora: Dr.^a Cátia Alexandra Leça Graça

Natal - RN

Janeiro de 2019

LARISSA PINHEIRO DE SOUZA

**DEGRADAÇÃO DO 2,4,6-TRICLOROFENOL ATRAVÉS DE REDUÇÃO
MEDIADA POR COBRE DE VALÊNCIA ZERO ACOPLADA A
OXIDAÇÃO UV/H₂O₂**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho e Coorientação da Dra. Cátia Alexandra Leça Graça.

Natal - RN

Janeiro de 2019

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Souza, Larissa Pinheiro de.

Degradação do 2,4,6-triclorofenol através de redução mediada por cobre de valência zero acoplada a oxidação UV/H₂O₂ / Larissa Pinheiro de Souza. - 2019.

129 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal, RN, 2019.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho.

Coorientador: Dra. Cátia Alexandra Leça Graça.

1. Tratamento de água - Dissertação. 2. 2,4,6-Triclorofenol - Organoclorado - Dissertação. 3. Coluna de Leito Fixo - Dissertação. 4. Cobre de Valência de Zero - Dissertação. 5. Toxicidade - Dissertação. I. Chiavone-Filho, Osvaldo. II. Graça, Cátia Alexandra Leça. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 628.16(043.3)

SOUZA, Larissa Pinheiro – Degradação do 2,4,6-triclorofenol através de redução mediada por cobre de valência zero acoplada a oxidação UV/H₂O₂. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, Área de Concentração: Engenharia Química. Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental, Natal/RN, Brasil.

RESUMO: Durante a etapa de desinfecção da água de abastecimento, a combinação da matéria orgânica, ainda presente, ao cloro residual livre, leva à geração de substâncias organocloradas. Dentre essas, encontra-se o 2,4,6 – triclorofenol (TCP), com elevada persistência ambiental e de caráter carcinogênico, constando, inclusive, na lista prioritária da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - USEPA. A água de abastecimento apresenta normalmente baixos valores desse composto (ng L⁻¹), mas mesmo em concentrações baixas, a sua capacidade bioacumulativa pode provocar efeitos nocivos a longo prazo, havendo assim a necessidade de remediar as águas contaminadas com TCP. Processos Oxidativos Avançados (POA) mostram-se eficientes na degradação de compostos orgânicos persistentes, porém, quando se trata de organoclorados, por estes apresentarem grupos deficientes de elétrons (halogênios), e, conseqüentemente, resistência à oxidação, a eficiência pode não ser a mesma. Uma alternativa para isso é a utilização de uma pré-etapa redutiva, facilitando assim a sua posterior oxidação. Desta forma, o presente trabalho propõe um sistema que vai acoplar um processo redutivo com cobre de valência zero a um processo foto-oxidativo mediado por radicais hidroxila (*OH). Inicialmente, em um estudo preliminar da influência das variáveis, investigou-se a redução através de dois processos: batelada e coluna de leito fixo com reciclo. No processo em coluna, testaram-se diferentes materiais reativos, dentre eles o fio de cobre advindo de sucata eletrônica, assim como a influência da concentração de metal e contaminante, através de delineamento experimental estatístico. Deste estudo obtiveram-se as melhores condições de degradação redutiva a serem aplicadas no acoplamento dos processos. Em seguida, estudou-se a degradação do TCP por um processo oxidativo avançado (UV/H₂O₂), de forma a se comparar com a primeira etapa. Neste verificou-se a influência da concentração de oxidante (H₂O₂), de forma a encontrar a mais adequada para posterior acoplamento à etapa redutiva. Por fim, soluções previamente reduzidas foram oxidadas, acoplando-se assim os processos. Em ambas as etapas foram testadas duas matrizes aquosas (sintética e real). Foram ainda realizados testes de toxicidade com a bactéria *Vibrio fischeri* para avaliação da eficácia do tratamento na remoção da toxicidade. Os intermediários das reações foram identificados por espectrometria de massa, sendo proposto um mecanismo reacional para os sistemas estudados. Dessa forma, os resultados mostraram que 80 % do TCP foi degradado pelo processo redutivo mediado por fios de cobre obsoletos, usando 30,6 g cobre e [TCP]₀ = 10 mg L⁻¹ (0,0506 mmol L⁻¹) no sistema de coluna de leito fixo, porém não houve mineralização do poluente, havendo apenas a descloração da molécula. No processo de oxidação por UV/H₂O₂, observou-se degradação total do contaminante em 4 minutos e um máximo de 40 % de mineralização, usando 0,056 mmol L⁻¹ de H₂O₂. Acoplando os dois processos, uma mineralização de 52% foi alcançada no mesmo tempo de reação, comprovando assim que a pré-redução do organoclorado facilita a sua posterior oxidação. As soluções que apresentaram maiores degradações na etapa redutiva coincidiram com uma maior toxicidade contra *V.fischeri*. Contudo, na oxidação, foi possível perceber uma relação entre mineralização e remoção de toxicidade, porém essa relação não é linear em todos os casos estudados.

PALAVRAS-CHAVE: 2,4,6-triclorofenol. Cobre de valência zero. Coluna de leito fixo. UV/H₂O₂. Toxicidade

Larissa Pinheiro de Souza

**DEGRADAÇÃO DO 2,4,6-TRICLOROFENOL ATRAVÉS DE REDUÇÃO
MEDIADA POR COBRE DE VALÊNCIA ZERO ACOPLADA A OXIDAÇÃO
UV/H₂O₂**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 18 de Janeiro de 2019



Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho
Orientador – UFRN



Dr.^a Cátia Alexandra Leça Graça
Coorientadora - USP



Prof. Dr. André Luís Lopes Moriyama
Membro Interno - UFRN



Dr. Vítor Jorge Paes Vilar
Membro Externo – Universidade do Porto

SOUZA, Larissa Pinheiro. 2,4,6-Trichlorophenol degradation by means of a zero-valent-copper reductive process, coupled to UV / H₂O₂ oxidation. Master dissertation. UFRN, Graduation Program in Chemical Engineering, Main Area: Chemical Engineering, Research Line: Environmental Engineering, Natal/RN, Brazil.

ABSTRACT: During the disinfection stage of water treatment, the combination of the remaining organic matter with free chlorine can lead to the generation of organochlorine compounds. Among these is 2,4,6-trichlorophenol (TCP), with high environmental persistence and carcinogenic character, which is included in the priority list of the United States Environmental Protection Agency – USEPA. Despite drinking water usually containing low concentrations of this compound (ng L⁻¹), its bioaccumulative effect may cause long-term health problems, which alerts to the need of TCP-contaminated water remediation. Advanced Oxidative Processes (AOPs) have been successfully applied in the removal of many persistent pollutants, although in the case of organochlorines, due to their deficient electron groups (halogens) and consequent oxidation resistance, AOPs effectiveness may drop. However, this can be surpassed by combining a pre-reductive step before oxidation, thus facilitating organochlorines degradation. Therefore, the present work proposes a system that couples a reductive process mediated by zero-valent-copper with an oxidation process mediated by hydroxyl radicals ([•]OH). A preliminary study was undertaken to evaluate the influence of different reaction variables and system conformation: batch and packed bed - column with recycling. In the latter, different reactive materials were tested, among them copper wires obtained from electronic waste, as well as different metal and contaminant concentrations, through statistical experimental design. From this study, the best reductive degradation conditions were obtained. Then, the degradation of TCP was performed by an advanced oxidation process (UV / H₂O₂), in order to compare with the first step. In this one, the influence of the oxidant concentration (H₂O₂) was evaluated, in order to adopt the most suitable for subsequent coupling with the reductive step. Finally, the combination of both processes was performed, by submitting the solutions that were previously reduced to the UV/H₂O₂ process. In both steps two aqueous matrices were tested (deionized and tap water). Toxicity assays with *Vibrio fischeri* luminescent bacteria were also carried out, in order to evaluate the processes effectiveness in the toxicity removal. With the aim of proposing degradation pathways for each process studied, the reaction intermediates were identified by mass spectrometry. The results showed that the best reductive reactor configuration was the packed bed - column, achieving 80% of TCP degradation, with 30.6 g of obsolete copper wires and [TCP]₀ = 10 mg L⁻¹ (0.0506 mmolL⁻¹). However, this process only led to TCP dechlorination, not promoting any pollutant mineralization. On the other hand, a total TCP degradation and 40% mineralization was observed in 4 minutes of oxidation with the UV / H₂O₂ process, using 0.056 mmol L⁻¹ of H₂O₂. By coupling the two processes, a 52% mineralization was achieved within the same reaction period, thus proving that the pre-reductive step improved the organochlorine oxidation. Solutions presenting high degradation values from the reductive step were generally more toxic than the parent-compound, while oxidized solutions presented a certain relation between mineralization and toxicity removal, although not linearly for all the cases.

KEYWORDS: 2,4,6-trichlorophenol. Zero valent copper. Packed bed column. UV/H₂O₂. Toxicity.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me guiar nessa trajetória.

Aos meus pais, José Pires e Mércia Magaly por estarem sempre ao meu lado me apoiando e incentivando minhas escolhas, dando-me todo o suporte e amor necessário. A minha irmã, Lorena Souza, pela compreensão e apoio. Agradeço ainda a todos os meus familiares e amigos que estiveram comigo nessa caminhada.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ da UFRN pelo apoio e ensinamentos adquiridos. Ao meu orientador Osvaldo Chiavone-Filho pela disponibilidade, incentivo, motivação, confiança e empenho na orientação e na realização da missão de estudos na USP pelo programa CAPES/PROCAD.

À minha coorientadora Cátia Alexandra Leça Graça por toda a disponibilidade, ensinamentos, suporte, apoio, paciência e dedicação em me mostrar sempre os melhores caminhos. Aos professores Antônio Carlos Silva Costa Teixeira e Claudio Augusto Oller do Nascimento pela colaboração, apoio e suporte na realização dos experimentos durante a missão de estudos no grupo AdOx na Poli/USP. Aos companheiros do grupo AdOx pela convivência, ensinamentos, orientações e acolhimento. À Carminha por toda disponibilidade e atenção.

À equipe do NUPEG/UFRN e a todos os envolvidos da UFRN. Em especial as alunas Hanne Manuela, Leysa Guedes e Maria Clara Mendes. A professora Magna Angélica dos Santos Bezerra Souza e ao Professor Eduardo Lins de Barros Neto por todo o apoio e orientações. À Mazinha, Medeiros, Cristiane, Giliane, Paulino, Thyrone, Dannielle, Andressa, Luzineide e Danuzia pela atenção, suporte e apoio.

Aos professores e doutores convidados para compor as bancas de proposta, qualificação e defesa pela disponibilidade, orientações e contribuição com o trabalho. Em especial, a Vítor Jorge Pais Vilar e André Luís Lopes Moryama pelas contribuições.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela bolsa concedida para realização do mestrado e pelo auxílio moradia fornecido para a missão de estudos na USP pelo Programa de Cooperação Acadêmica Nacional – PROCAD.

“Na vida, não existe nada a se temer, apenas a ser compreendido”

(Marie Curie)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do 2,4,6 – triclorofenol.....	22
Figura 2 - Esquema da formação de organoclorados pelo processo de desinfecção das águas	25
Figura 3 - Ilustração dos frascos selados utilizados nos ensaios em batelada.....	35
Figura 4 - Agitador orbital.....	35
Figura 5 - Agitador rotacional	35
Figura 6 - Ilustração da montagem experimental utilizada nos ensaios em coluna: A) configuração i; B) configuração ii. $[TCP]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $m_{\text{metal}} = 16,4 \text{ g}$; vazão de reciclo = 2 mL min^{-1}	36
Figura 7 - Comparação da agitação vertical (■) e horizontal (▲) na degradação do TCP. $[TCP]_0 = (10 \pm 1) \text{ mg L}^{-1}$; $[CVZ]_0 = 0,1\% \text{ (m/v)}$, pH livre (4,0 - 6,0)	38
Figura 8 - Influência da $[CVZ]_0$ no sistema em batelada. $[CVZ]_0 \text{ (% (m/V))}$: 0,1 % (■), 0,2 % (●) e 0,5 % (■); agitação vertical, $[TCP]_0 = (10 \pm 1) \text{ mg L}^{-1}$; pH livre (4,0 – 6,0)	39
Figura 9 - Influência do pH_0 no sistema em batelada. pH 2 (●) pH livre (4,0 – 6,0) (■); agitação rotacional; $[CVZ]_0 = (0,20 \pm 0,02) \text{ % (m/V)}$; $[TCP]_0 = (10 \pm 1) \text{ mg L}^{-1}$	40
Figura 10 - Influência da $[TCP]_0$ no sistema em batelada. $[TCP]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ (■) e $[TCP]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ (●); $[CVZ]_0 = (0,20 \pm 0,02) \text{ % (m/V)}$; agitação rotacional, pH Livre (4,0 – 6,0). ..	40
Figura 11 - Comparação do desempenho entre a configuração i (●) e ii (■), quando a coluna se encontra preenchida com pó de FVZ. $[TCP]_0 = (10,2 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{metal}} = 16,4 \text{ g}$, pH livre (4,0 – 6,0)	42
Figura 12 - Comparação do desempenho entre na configuração i (●) e configuração ii (■), quando a coluna se encontra preenchida com pó de CVZ. $[TCP]_0 = (10,2 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{metal}} = 16,4 \text{ g}$, pH livre (4,0 – 6,0)	43
Figura 13 - Comparação do desempenho entre FVZ (■) e CVZ (●), na configuração i. $[TCP]_0 = (10,2 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{metal}} = 16,4 \text{ g}$, pH livre (4,0 – 6,0)	43
Figura 14 - Comparação do desempenho entre FVZ (■) e CVZ (●) na configuração ii. $[TCP]_0 = (10,2 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{metal}} = 16,4 \text{ g}$, pH livre (4,0 – 6,0)	44
Figura 15 - Degradação do TCP promovida por: CVZ pó (●), CVZ fio novo (▲), CVZ fio obsoleto (●), FVZ pó (■), FVZ aço (■) e FVZ arame (▲); $[TCP]_0 = (10,2 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$; $m_{\text{metal}} = 16,4 \text{ g}$; pH livre (4,0 – 6,0)	45
Figura 16 - Comparação da eficiência da coluna de leito fixo com fios de cobre, sem lavagem entre os ciclos (■), lavando com água entre ciclos (●) lavando com H_2SO_4 (0,4% v/v) entre ciclos (▲) e $[TCP]_0 = (10,2 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$, $[CVZ]_0 = 16,4 \text{ g}$, configuração i; pH livre (4,0 - 6,0).....	46
Figura 17 - Capacidade de reutilização dos fios de cobre usados. $[TCP]_0 = (10,2 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$, $[CVZ]_0 = 16,4 \text{ g}$, pH livre (4,0 - 6,0), configuração i	47
Figura 18 - Esquema do aparato experimental da coluna de leito fixo com CVZ. (1) frasco schott com solução de TCP; (2) bomba peristáltica; (3) coluna de leito fixo; (4) placas de gelo reciclável.....	53
Figura 19 - Concentrações de cobre na coluna de leito fixo com CVZ fio obsoleto. A) 2,2 g CVZ ($L_{\text{metal}} = 2 \text{ cm}$); B) 6,4g de CVZ ($L_{\text{metal}} = 4 \text{ cm}$); C) 16,4g de CVZ ($L_{\text{metal}} = 8 \text{ cm}$); D) 26,4g de CVZ ($L_{\text{metal}} = 12 \text{ cm}$); E) 30,6 g de CVZ ($L_{\text{metal}} = 16 \text{ cm}$)	53
Figura 20 - Representação geométrica do planejamento fatorial completo 2^3	55

Figura 21 - Representação geométrica do planejamento composto central	56
Figura 22 - Ensaio controle para observar a adsorção do TCP no sistema	58
Figura 23 - Diagrama de Pareto para a porcentagem de degradação de TCP com 95% de confiança sendo X_1 , X_2 e X_3 as variáveis codificadas $[TCP]_0$, $[CVZ]_0$ e lote de CVZ, respectivamente	61
Figura 24 -Diagrama de Pareto para a porcentagem de degradação de TCP com 95% de confiança sendo X_1 , X_2 as variáveis codificadas $[TCP]_0$ $[CVZ]_0$, respectivamente.....	62
Figura 25 - Superfícies de resposta (A) e de contorno (B) para a degradação do TCP após 150 minutos de reação, em que X_1 e X_2 são as variáveis codificadas $[TCP]_0$, $[CVZ]_0$, respectivamente	64
Figura 26 - Rotas de degradação proposta para redução do TCP utilizando cobre metálico ..	66
Figura 27 - Cromatograma do TCP após 15 minutos de reação com fios de cobre metálico na coluna de leito fixo. A: espectro de massas do conjunto de quatro possíveis moléculas (2,6 – diclorofenol, 2,4 – diclorofenol,2,6 – dicloro- 2,5-ciclohexadien-1-ona, 2,4- dicloro-2,4-ciclohexadien-1-ona, respectivamente)	67
Figura 28 -Cromatograma do TCP após 30 minutos de reação com fios de cobre metálico na coluna de leito fixo. B: espectro de massas do conjunto de duas possíveis moléculas (2 – clorofenol e 2- cloro – 2,4-ciclohexadien-1-ona, respectivamente)	67
Figura 29 - Cromatograma do TCP após 150 minutos de reação com fios de cobre metálico na coluna de leito fixo. C: espectro de massas de uma possível molécula (1-hidroxi-2,5-ciclohexadieno). D: espectro de massas de duas possíveis moléculas (1-hidroxi-2-ciclohexeno e Ciclohexanona, respectivamente)	68
Figura 30 - Concentração de íons cloreto ao longo da redução do TCP. $[TCP]_0 = (10,2 \pm 0,2)$ mg L ⁻¹ ; $m_{\text{metal}}=16,4$ g; pH livre (4,0 – 6,0)	69
Figura 31 - Remoção de toxicidade e % degradação do TCP dos ensaios no planejamento composto central. Exp. 1 =2,9 mg L ⁻¹ e 16,4 g; Exp. 2 = 10 mg L ⁻¹ e 16,4 g; Exp. 3 = 10 mg L ⁻¹ e 16,4 g; Exp. 4 = 5 mg L ⁻¹ e 26,4 g; Exp. 5 = 10 mg L ⁻¹ e 30,6 g; Exp. 6 = 5 mg L ⁻¹ e 6,4 g; Exp.7= 10 mg L ⁻¹ e 16,4 g; Exp.8 = 15 mg L ⁻¹ e 26,4 g; Exp.9 = 10 mg L ⁻¹ e 2,2 g; Exp.10 = 15 mg L ⁻¹ e 6,4 g; Exp.11 = 17,1 mg L ⁻¹ e 16,4 g; Exp.12 = 10mg L ⁻¹ e 16,4 g.....	70
Figura 32 - Degradação do TCP em matriz de água real (■) e em matriz sintética (água Milli-Q) (●). $[TCP]_0 = (11,36 \pm 0,05)$ mg L ⁻¹ ; $[Cu^0]_0 = 30,6$ g; pH livre (4,0 – 6,0).....	71
Figura 33 - Aparato experimental dos ensaios oxidativos. A) Lâmpadas UVC (8W); B) Cubeta de quartzo (30 mL); C) Placa de gelo reciclável; D) Agitador Magnético	76
Figura 34 - Sistema fotoquímico para ampliação de escala. 1) Reator de mistura; 2)Lâmpada UVC (250 W); 3) Reator fotoquímico; 4) Banho termostático	77
Figura 35 - Esquema do acoplamento do processo redutivo com o oxidativo.....	78
Figura 36 - Sistema em contínuo com acoplamento dos processos	79
Figura 37 - Resultados da fotólise UVC do TCP em água Milli-Q, referentes à degradação (▲) e mineralização (■). $[TCP]_0 = (10,57 \pm 0,22)$ mg L ⁻¹ ; pH livre (4,0 – 6,0).....	81
Figura 38 - Resultados da degradação do TCP (▲) e % Consumo de H ₂ O ₂ (●) em diferentes concentrações do agente oxidante, promovidos pela fotodegradação UV/H ₂ O ₂ . A) $[H_2O_2]_0 = 0,056$ mmol L ⁻¹ (0,1 × proporção estequiométrica); B) $[H_2O_2]_0 = 0,278$ mmol L ⁻¹ (0,5 × proporção estequiométrica); C) $[H_2O_2]_0 = 0,557$ mmol L ⁻¹ (1 × proporção estequiométrica); D) $[H_2O_2]_0 = 1,1$ mmol L ⁻¹ (2 × proporção estequiométrica); E) $[H_2O_2]_0 = 0,028$ mmol L ⁻¹ (0,05 × proporção estequiométrica); $[TCP]_0 = (10,29 \pm 0,22)$ mg L ⁻¹ ; pH livre (5,0 – 7,0)	83
Figura 39 - Resultados da degradação do TCP com ampliação de escala. (●) 1:1,1; (▲) 1:5,5; (■) 1:11; (■) 1:12,1. $[TCP]_0 = (10,6 \pm 0,1)$ mg L ⁻¹ ; pH livre (5,0 – 7,0)	84

- Figura 40** - Remoção de COT (mineralização) após 120 minutos para diferentes concentrações de H_2O_2 , promovida pela fotodegradação UV/ H_2O_2 . $[\text{TCP}]_0 = (10,24 \pm 0,24)$ mg L^{-1} ; pH livre (5,0 – 7,0). 84
- Figura 41** - Influência dos íons na degradação do TCP. (●) HCO_3^- ; (●) NO_3^- ; (●) Cl^- ; (■) sem adição de íons; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,056$ mmol L^{-1} ; $[\text{TCP}]_0 = (10,57 \pm 0,24)$ mg L^{-1} ; pH livre (5,0 – 7,0)..... 85
- Figura 42** - Resultados da degradação do TCP e % Consumo de H_2O_2 promovidos por UV/ H_2O_2 , referentes a água de torneira (▲ **escala da direita**; ■ escalada da esquerda) e água Milli-Q (▲, **escala da direita**; ● escala da esquerda) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,056$ mmol L^{-1} ; $[\text{TCP}]_0 = (10,57 \pm 0,24)$ mg L^{-1} ; pH livre (5,0 -7,0) 86
- Figura 43** - Resultados da mineralização do TCP promovida por fotodegradação UV/ H_2O_2 em 120 minutos de reação, referentes à água Milli-Q (■) e água de torneira (■). $[\text{TCP}]_0 = (10,57 \pm 0,24)$ mg L^{-1} ; pH livre (5,0 – 7,0) 86
- Figura 44** - Resultados da remoção de COT promovida pela fotólise UVC em 120 minutos de reação, referentes à soluções anteriormente reduzidas. Água Milli-Q (■); Água de torneira (■). $[\text{TCP}]_0 = (10,15 \pm 0,24)$ mg L^{-1} ; pH livre (5,0 – 7,0) 87
- Figura 45** - Resultados da remoção de COT promovida pela fotólise UVC em 120 minutos de reação, referentes à água Milli-Q reduzida (■) e água Milli-Q sem redução (■). $[\text{TCP}]_0 = (10,15 \pm 0,24)$ mg L^{-1} ; pH livre (5,0 – 7,0)..... 88
- Figura 46** - Resultados de mineralização e % consumo de H_2O_2 de soluções preparadas em água Milli-Q com e sem pré- redução, por ação do POA UV/ H_2O_2 , referentes a COT (previamente reduzida (■) e sem redução (■)) e % Consumo de H_2O_2 (previamente reduzida (▲) e sem redução (■)); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,056$ mmol L^{-1} ($0,1 \times$ estequiométrico); $[\text{TCP}]_0 = (10,15 \pm 0,24)$ mg L^{-1} ; pH livre (5,0 – 7,0) 89
- Figura 47** – Resultados de mineralização e % consumo de H_2O_2 de soluções preparadas em água da torneira com e sem pré- redução, por ação do POA UV/ H_2O_2 , referentes a COT (sem redução (■) e previamente reduzida (■)) e % Consumo de H_2O_2 (sem redução (■) e previamente reduzida(▲)); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,056$ mmol L^{-1} ($0,1 \times$ estequiométrico); $[\text{TCP}]_0 = (11,0 \pm 0,24)$ mg L^{-1} ; pH livre (5,0 - 7,0)..... 90
- Figura 48**- Resultados mineralização e % consumo de H_2O_2 de soluções previamente reduzidas, por ação do POA UV/ H_2O_2 , referentes a COT (água Milli-Q (■) e água de torneira (■)) e % Consumo de H_2O_2 (água Milli-Q (●) e água da torneira (▲)); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,056$ mmol L^{-1} ($0,1 \times$ estequiométrico); $[\text{TCP}]_0 = (10,89 \pm 0,24)$ mg L^{-1} ; pH livre (5,0 -7,0) 90
- Figura 49** - Influência dos íons de cobre na degradação do TCP. (■) $\text{Cu (I)+TCP+H}_2\text{O}_2$; (■) $\text{Cu(I) + TCP + radiação UVC}$; (▲) $\text{Cu(II) + TCP +H}_2\text{O}_2$; (●) $\text{Cu(II) + TCP + radiação UVC}$; (▲) Cu(I) +TCP ; (■) Cu (II) +TCP ; (●) $\text{TCP+H}_2\text{O}_2$; $[\text{TCP}]_0 = (11,0 \pm 0,24)$ mg L^{-1} ; pH livre (5,0 - 7,0) 91
- Figura 50** - Curva dose-resposta para o 2,4,6-triclorofenol (■) e respectivo ajuste sigmoidal ()..... 91
- Figura 51** - % Inibição da luminescência da bactéria *V. fischeri* (●) e remoção de COT (■) no experimento de fotólise UVC. $[\text{TCP}]_0 = (10,57 \pm 0,22)$ mg L^{-1} ; pH livre (4,0 – 6,0) 92
- Figura 52** - % Inibição da luminescência da bactéria *V. fischeri* (●) e remoção de COT (■) no experimento de fotólise UVC com solução previamente reduzida. $[\text{TCP}]_0 = (10,89 \pm 0,24)$ mg L^{-1} ; pH livre (4,0 – 6,0) 93
- Figura 53** - % Inibição da luminescência da bactéria *V. fischeri* (●) e remoção de COT (■), através da fotodegradação promovida por UV/ H_2O_2 . A) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,056$ mmol L^{-1} ($0,1 \times$ estequiométrico); B) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,278$ mmol L^{-1} ($0,5 \times$ estequiométrico); C) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,557$

mmol L ⁻¹ (1 × estequiométrico); D) [H ₂ O ₂] ₀ = 1,1 mmol L ⁻¹ (2 × estequiométrico);); E) [H ₂ O ₂] ₀ = 0,028 mmol L ⁻¹ (0,05 × estequiométrico) ;[TCP] ₀ = (10,29 ± 0,22) mg L ⁻¹ ; pH livre (5,0 -7,0).....	94
Figura 54 - % Inibição da luminescência da bactéria <i>V. fischeri</i> (●) e remoção de COT (■) no experimento de fotodegradação UV/H ₂ O ₂ com solução previamente reduzida. [TCP] ₀ = (10,89 ± 0,24) mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 0,056 mmol L ⁻¹ (0,1 × estequiométrico); pH livre (4,0 – 6,0).....	95
Figura 55 - % Inibição da luminescência da bactéria <i>V. fischeri</i> (●) e remoção de COT em água de torneira (■) no experimento de fotólise UVC com solução previamente reduzida. [TCP] ₀ = (10,89 ± 0,24) mg L ⁻¹ ; pH livre (4,0 – 6,0).....	95
Figura 56 - % Inibição da luminescência da bactéria <i>V. fischeri</i> (●, água Milli-Q e ▲, água de torneira) e remoção de COT (■, água Milli-Q e ■, água da torneira), através da fotodegradação promovida por UV/H ₂ O ₂ . [H ₂ O ₂] ₀ = 0,056 mmol L ⁻¹ (0,1 × estequiométrico); [TCP] ₀ = (10,57 ± 0,24) mg L ⁻¹ ; pH livre (5,0 -7,0).....	96
Figura 57 - % Inibição da luminescência da bactéria <i>V. fischeri</i> (●) e remoção de COT em água de torneira (■) no experimento de fotodegradação UV/H ₂ O ₂ com solução previamente reduzida. [TCP] ₀ = (10,89 ± 0,24) mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 0,056 mmol L ⁻¹ (0,1 × estequiométrico); pH livre (5,0 – 7,0)	96
Figura 58 - Proposta/rota de mecanismo para acoplamento dos processos em água Milli-Q.	97
Figura 59 - Degradação do TCP para sistema em contínuo	98
Figura AA1 -Ilustração dos poços do Microtox para o procedimento Screening.....	110
Figura AA2 -Ilustração do procedimento de contato da amostra com a bactéria	111
Figura A1 - Curva de Calibração do TCP	113
Figura A2 - Cromatograma da [TCP] ₀ = 10 mg L ⁻¹ a 215 nm	114
Figura B1 - Ajuste cinético de segunda ordem para a degradação do TCP em batelada. CVZ pó (●) e FVZ pó (■). [TCP] ₀ = (10 ± 0,2) mg L ⁻¹ , massa _{metal} = (0,20 ± 0,02) % (m/V); pH livre (4,0 - 6,0).....	115
Figura B2 - Ajuste cinético de segunda ordem para a degradação do TCP em coluna. CVZ fio novo (▲); CVZ fios obsoleto (●); CVZ pó (●); FVZ pó (■), FVZ arame (▲) FVZ aço (■). [TCP] ₀ = (10,2 ± 0,2) mg L ⁻¹ , massa _{metal} =16,4 g; pH livre (4,0 – 6,0); configuração i	115
Figura C1 - Difratoograma para as partículas de cobre	116
Figura C2 - Difratoograma para as partículas de ferro.....	116
Figura E1 - Espectro das lâmpadas UVC obtido por um radiômetro.....	118
Figura E2 - Curva padrão para actinometria por ferrioxalato para sistema pequena escala .	119
Figura E3 - Fótons gerados de Fe (II) para sistema pequena escala	120
Figura E4 - Curva padrão para actinometria por ferrioxalato para sistema maior escala	121
Figura E5 -Fótons gerados de Fe (II) para sistema maior escala	122
Figura G1 - Ajuste cinético de pseudo – primeira ordem para a degradação do TCP pela fotólise. [TCP] ₀ = (10,5 ± 0,22) mg L ⁻¹ ; pH livre (5,0 – 7,0).....	126
Figura G2 - Ajuste cinético de pseudo – primeira ordem para a degradação do TCP no processo UV/H ₂ O ₂ . 0,028 mmol L ⁻¹ (●), 0,056 mmol L ⁻¹ (●), 0,278 mmol L ⁻¹ (●), 0,557 mmol L ⁻¹ (●) e 1,110 mmol L ⁻¹ (●) de H ₂ O ₂ . [TCP] ₀ = (10,21 ± 0,22) mg L ⁻¹ ; pH livre (5,0 – 7,0).....	126
Figura G3 - Ajuste cinético de pseudo – primeira ordem para a degradação do TCP pela fotodegradação UV/H ₂ O ₂ em matriz real. [TCP] ₀ = (10,57 ± 0,22) mg L ⁻¹ ; pH livre (5,0 – 7,0)	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do 2,4,6-triclorofenol.....	23
Tabela 2 - Classe de subprodutos da cloração e seus efeitos na saúde humana.....	25
Tabela 3 - Tipos de processos oxidativos avançados.....	28
Tabela 4 - Estado da Arte do 2,4,6 - Triclorofenol.....	31
Tabela 5 - Constante cinética normalizada para pó de CVZ e FVZ.....	41
Tabela 6 - Valor de k_{obs} , área superficial e k_{SA} para os materiais reativos testados.....	45
Tabela 7 - Concentração de metais lixiviados nos experimentos realizados em coluna e em batelada.....	48
Tabela 8 - Variáveis reais e codificadas do planejamento fatorial 2^3	56
Tabela 9 - Variáveis reais e codificadas do planejamento composto central.....	57
Tabela 10 - Resultados do planejamento experimental 2^3	59
Tabela 11 - Análise de BET para os diferentes lotes de cobre.....	60
Tabela 12 - Resultados do planejamento experimental composto central.....	61
Tabela 13 - ANOVA e Teste F para o planejamento composto central.....	63
Tabela 14 - Concentração de metais lixiviados no planejamento composto central.....	65
Tabela 15 - Caracterização da água da torneira.....	70
Tabela 16 - Valores de k_{obs} para a cinética de pseudo-primeira ordem nos experimentos de fotólise e fotodegradação promovida por UV/H ₂ O ₂ do TCP.....	82
Tabela A1 - Curva de Calibração do HPLC para o TCP*.....	113
Tabela A2 - Concentrações usadas no cálculo do LQ e LD.....	113
Tabela D1 - Concentrações de cobre lixiviado para diferentes lotes.....	117
Tabela E1 - Absorbância das soluções de Fe padrão e Fe (II) para actinometria por ferrioxalato para sistema pequena escala.....	119
Tabela E2 - Resultados da actinometria química para sistema pequena escala.....	119
Tabela E3 - Absorbância das soluções de Fe padrão e Fe (II) para actinometria por ferrioxalato para sistema maior escala.....	121
Tabela E4 - Resultados da actinometria química para sistema maior escala.....	122

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i>
CA	Carvão Ativado
CAERN	Companhia de Águas e Esgotos do Rio Grande do Norte
CCD	<i>Central Composite Design</i>
CI	Carbono Inorgânico
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
CVZ	Cobre de Valência Zero
DAD	<i>Diode Array Detector</i>
DRX	Difratometria de Raios X
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
ESI	<i>Electrospray ionization</i>
FVZ	Ferro de Valência Zero
HPLC	<i>High Pressure Liquid Chromatography</i>
IT	<i>Iontrap</i>
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MS	Média Quadrática
PSM	Peroximonossulfato
POA	Processo Oxidativo Avançado
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes

PVDF	<i>Polyvinylidene difluoride</i>
TCP	2,4,6 - Triclorofenol
TOF	<i>Time-of-Flight</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV	Ultravioleta
UVC	Ultravioleta do tipo C
ZVZ	Zinco de Valência Zero

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	22
2.1.1	Organoclorados.....	22
2.1.1.1	2,4,6-Triclorofenol.....	22
2.1.2	Contaminação de água por organoclorados	24
2.1.2.1	<i>Contaminação de água por organoclorados, como consequência da etapa de desinfecção</i>	24
2.1.3	Processos redutivos.....	26
2.1.4	Processos oxidativos avançados	27
2.1.5	Acoplamento dos processos redutivos com oxidativos avançados	29
2.1.6	Importância dos ensaios de toxicidade	29
2.2	ESTADO DA ARTE	30
3	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS NA DEGRADAÇÃO REDUTIVA DO 2,4,6 - TRICLOROFENOL	33
3.1	INTRODUÇÃO.....	33
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.2.1	Reagentes.....	34
3.2.2	Procedimento experimental	34
3.2.2.1	<i>Ensaio em batelada</i>	34
3.2.2.2	<i>Ensaio em coluna de leito fixo com recirculação</i>	36
3.2.3	Métodos analíticos.....	37
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
3.3.1	Ensaio em batelada.....	38
3.3.2	Ensaio em coluna de leito fixo	42
3.4	CONCLUSÕES PARCIAIS.....	48
4	OTIMIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO REDUTIVA DO 2,4,6 - TRICLOROFENOL EM COLUNA DE LEITO FIXO EMPACOTADA COM COBRE METÁLICO	51
4.1	INTRODUÇÃO.....	51
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
4.2.1	Reagentes.....	52
4.2.2	Procedimento experimental	52
4.2.3	Métodos Analíticos.....	54
4.2.4	Delineamento experimental	55
4.2.4.1	<i>Fatorial completo (2³)</i>	55
4.2.4.2	<i>Fatorial completo (2²) com composto central</i>	56
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.3.1	Verificação da influência do lote de cobre na degradação do TCP	59

4.3.2	Otimização das condições experimentais do sistema redutivo	61
4.3.3	Análise da capacidade de mineralização do sistema redutivo	64
4.3.4	Análise da quantidade de cobre lixiviado	64
4.3.5	Identificação dos intermediários	65
4.3.6	Análise do íon cloreto	68
4.3.7	Ensaio de toxicidade.....	69
4.3.8	Ensaio em matriz real	70
4.4	CONCLUSÕES PARCIAIS	71
5	OXIDAÇÃO DO 2,4,6 - TRICLOROFENOL E ACOPLAMENTO DO PROCESSO REDUTIVO AO OXIDATIVO	74
5.1	INTRODUÇÃO	74
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS	75
5.2.1	Reagentes	75
5.2.2	Procedimento Experimental.....	75
5.2.2.1	<i>Experimentos de fotodegradação</i>	75
5.2.2.2	<i>Ampliação de Escala</i>	77
5.2.2.3	<i>Acoplamento do processo redutivo ao oxidativo</i>	77
5.2.2.4	<i>Experimentos em contínuo com acoplamento dos processos</i>	78
5.2.3	Métodos Analíticos	79
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
5.3.1	Experimentos de fotodegradação.....	80
5.3.1.1	<i>Fotólise UVC</i>	80
5.3.1.2	<i>Fotodegradação promovida por UV/H₂O₂</i>	81
5.3.1.3	<i>Fotodegradação promovida por UV/H₂O₂ em matriz real</i>	85
5.3.2	Acoplamento do processo redutivo ao oxidativo.....	87
5.3.2.1	<i>Fotólise UVC de soluções previamente reduzidas, em matriz sintética e matriz real</i>	87
5.3.2.2	<i>Acoplamento do processo UV/H₂O₂ às soluções previamente reduzidas, em matriz sintética e matriz real</i>	88
5.3.3	Ensaio de toxicidade.....	91
5.3.3.1	<i>Avaliação da toxicidade em água Milli-Q</i>	92
5.3.3.2	<i>Avaliação da toxicidade em matriz real</i>	95
5.3.4	Identificação dos intermediários	97
5.3.5	Sistema em Contínuo	97
5.4	CONCLUSÕES PARCIAIS	98
6	CONCLUSÕES GERAIS	101
	REFERÊNCIAS	103
	Anexo A	109
	Apêndice A	113
	Apêndice B	115
	Apêndice C	116

Apêndice D	117
Apêndice E	118
Apêndice F	124
Apêndice G	126

Capítulo 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

Os compostos aromáticos halo-substituídos têm apresentado certa importância como poluentes ambientais, devido à sua elevada toxicidade e reduzida biodegradabilidade (BENITEZ et al., 2001). Dentre esta classe de compostos encontram-se os clorofenóis, poluentes comumente produzidos por uma série de processos industriais, os quais apresentam difícil degradação pelas técnicas tradicionais de tratamento de água (PINO-CHAMORRO et al., 2016). Além da concepção para fins industriais, estes também podem ser formados indiretamente através da desinfecção por cloração da água potável (TAI; JIANG, 2005). Apesar dessa etapa do tratamento de água ser uma das mais importantes, ela proporciona a geração desses compostos indesejáveis através da combinação da matéria orgânica presente no meio aquoso com o cloro, podendo provocar efeitos nocivos a longo prazo (GOPAL et al., 2007). Um dos subprodutos da cloração é o 2,4,6-triclorofenol (TCP), que apresenta elevada toxicidade e propriedades carcinogênicas, sendo altamente persistente no meio ambiente (HUFF, 2012). Além disso, o referido organoclorado foi listado como um poluente prioritário a ser monitorado nas águas, pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (ATSDR, 2017). Frente à tamanha problemática ambiental, existe uma necessidade da remediação de águas contaminadas pelo TCP. Contudo, os processos convencionais mais utilizados no tratamento de águas baseiam-se em métodos físico-químicos e/ou biológicos ineficazes na remoção deste tipo de moléculas (PEREIRA; FREIRE, 2005). Como tal, existe a necessidade de desenvolver métodos eficazes para a degradação do TCP, preferencialmente os que proporcionem a geração de produtos menos tóxicos ou sua completa mineralização (BENITEZ et al., 2001). Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm se revelado uma tecnologia bastante eficiente para esse fim (SARITHA et al., 2009), porém não tão eficientes contra organoclorados, devido a estes compostos apresentarem centros deficientes de elétrons (halogêneos) e, por isso, determinada resistência à oxidação (PEREIRA; FREIRE, 2005). Uma forma de ultrapassar este inconveniente é através da utilização de uma pré-etapa redutiva antes da aplicação do POA, removendo primeiramente os átomos de cloro da molécula e facilitando a posterior oxidação. Os metais de valência zero (tais como ferro, zinco e magnésio) têm sido aplicados para promover as reações de redução, em virtude do baixo valor dos seus potenciais padrões de redução, facilitando assim a degradação do poluente (PEREIRA; FREIRE, 2005). Nessa abordagem, observa-se escassez de estudos com o cobre de valência zero na redução de organoclorados e nenhum aplicado na degradação do TCP. Contudo, o trabalho de Duan et al. (2016) apresenta a eficiência da descloração do cobre ($E^0 = +0,36$ V) contra um contaminante de estrutura semelhante ao TCP, o 4-clorofenol. Os autores

provaram que esse metal também é uma alternativa promissora, apesar do seu potencial de redução ser positivo. Graça (2017) apresentou a mesma tendência contra um pesticida organoclorado, que, embora não seja um clorado aromático, possui os cloros ligados a uma piridina, o que pode conferir reatividade semelhante, corroborando assim com a teoria de Duan et al. (2016). Portanto, acredita-se que o TCP apresente grande probabilidade de confirmar a mesma reatividade com cobre de valência zero.

Portanto, o presente trabalho tem como **objetivo** avaliar o cobre de valência zero (Cu^0) na degradação redutiva do TCP em solução aquosa aliado a um POA mediado por radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Tem-se como objetivos específicos:

- Avaliar a eficiência do cobre metálico na redução TCP em solução aquosa;
- Utilizar uma coluna de leito fixo como forma de simular uma barreira reativa;
- Propor a utilização de fios de cobre obsoletos como material reativo na redução do TCP;
- Estudar as condições experimentais ótimas da redução do TCP;
- Avaliar a eficiência de mineralização do POA UV/ H_2O_2 mediado por radicais hidroxila, como pós- etapa do tratamento com cobre de valência zero;
- Analisar os produtos intermediários obtidos em ambos os processos (redutivo e redutivo + oxidativo);
- Avaliar a toxicidade das soluções após redução, oxidação e acoplamento dos processos.

Este trabalho foi realizado no âmbito do programa de cooperação acadêmica entre a Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN e a Universidade de São Paulo - USP, (PROCAD-CAPES 88887.124192/2014-00), contando com a experiência de orientadores de ambas as instituições e com as instalações do grupo de pesquisa em processos oxidativos avançados (AdOx) da EPUSP (USP/São Paulo - SP) e do FOTEQ no NUPEG (UFRN/Natal - RN).

Com a finalidade de uma melhor apresentação dos resultados obtidos, a dissertação de mestrado foi dividida em sete capítulos, sendo três deles a abordagem dos resultados experimentais das etapas realizadas ao longo da pesquisa. Assim, os capítulos que tratam de resultados experimentais foram ainda repartidos em uma breve introdução, materiais e métodos utilizados, discussão dos resultados e, por fim, as conclusões obtidas até o momento.

O capítulo 1 faz uma introdução ao tema em estudo, justificativa e descreve os objetivos desta pesquisa.

O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica, abordando a fundamentação teórica e o estado da arte relativo aos processos aplicados.

O capítulo 3 trata dos experimentos preliminares realizados com o objetivo de investigar e encontrar as principais variáveis capazes de influenciar a degradação redutiva do TCP, como, por exemplo, o tipo de processo (batelada ou coluna de leito fixo com recírculo), a utilização de diferentes materiais reativos, a variação do pH, a concentração inicial de poluente e a reutilização do material reativo.

O capítulo 4 mostra um delineamento experimental aplicado através dos resultados do planejamento experimental fatorial completo 2^3 e do planejamento composto central. O primeiro buscou avaliar possíveis alterações de reatividade de lotes de cobre de fontes diferentes. Já o segundo determinou as condições ótimas de degradação de TCP com fios de cobre usados. Um ensaio, no ponto ótimo encontrado na redução, foi realizado em uma matriz real (água da torneira). Nesse capítulo é abordada também a identificação dos produtos de degradação com uma proposta de um mecanismo reacional e a análise de cloreto no ponto ótimo do planejamento, a quantidade de cobre lixiviado nos ensaios e a toxicidade das amostras contra a bactéria *Vibrio fischeri* para cada ponto do planejamento composto central.

O capítulo 5 apresenta os ensaios de fotodegradação UV/H₂O₂ e fotólise com acoplamento ao processo redutivo. Experimentos de fotodegradação do TCP promovidos por UV/H₂O₂ e de fotólise foram testados de forma isolada com o intuito de servirem de parâmetro para os resultados advindos do acoplamento dos processos. Em todos os ensaios, as soluções foram preparadas em duas matrizes diferentes (água Milli-Q e água da torneira). De forma a encontrar a quantidade de H₂O₂ a adicionar que proporciona degradações e mineralizações mais rápidas, diferentes concentrações de H₂O₂ foram testadas. Além disso, são apresentados os resultados dos testes de toxicidade com a bactéria *Vibrio fischeri*, realizados com a finalidade de investigar a toxicidade das soluções após cada tratamento realizado. Por fim, produtos de degradação foram identificados para a melhor configuração/processo e um experimento em contínuo foi avaliado.

O capítulo 6 faz uma síntese de todas as conclusões obtidas no estudo.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda através da fundamentação teórica e do estado da arte, os principais aspectos conceituais relacionados ao desenvolvimento do trabalho.

2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

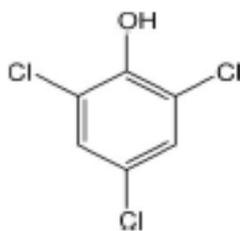
2.1.1 Organoclorados

Os organoclorados são hidrocarbonetos clorados, muito utilizados em inseticidas e processos da fabricação do papel (PEREIRA; FREIRE, 2005). Geralmente, estas substâncias químicas constituem poluentes de elevada relevância ambiental, devido à sua capacidade de bioconcentração (normalmente lipossolúveis) e elevada toxicidade aguda e crônica, além da sua difícil biodegradação. Esses compostos são também absorvidos facilmente no trato gastrointestinal, pele ou por inalação do vapor ou pó, acarretando vários riscos para a saúde de diversos organismos, até mesmo para a saúde humana (TORDOIR; VAN SITTERT, 1994).

2.1.1.1 2,4,6-Triclorofenol

O 2,4,6-triclorofenol ($C_6H_3Cl_3O$) pertence ao grupo dos organoclorados denominados de clorofenóis. Essa molécula, por sua vez, contém um átomo de cloro na segunda, quarta e sexta posições dos carbonos do anel fenólico (Figura 1). São compostos polares, sendo que sua polaridade diminui com um aumento do número de substituições de cloro no anel benzênico (JOSEPH et al., 2011).

Figura 1 - Estrutura química do 2,4,6 – triclorofenol



Fonte: Adaptado de Martinez e Bernès (2007).

Esse composto foi bastante usado no passado como antisséptico, pesticida para preservação de madeira e couro, bem como no tratamento de tecidos. Contudo, sua produção foi interrompida por volta de 1980, por conta de seu processo de produção proporcionar sistematicamente pequenas quantidades de dioxinas e dibenzofuranos (MARTINEZ; BERNÈS, 2007).

O 2,4,6 – triclorofenol (TCP) é uma substância que apresenta uma solubilidade relativamente menor em água quando comparada a mesma em etanol, benzeno, tolueno, metanol, éter dietílico, ácido acético quente e tetracloreto de carbono. O mesmo é estável sob temperatura e pressão normais (CNTTP). Esse composto também apresenta um elevado coeficiente de partição octanol – água, evidenciando a sua alta permeabilidade no conteúdo lipídico da biota (ASTDR, 1999).

Algumas das propriedades do TCP podem ser vistas na Tabela 1:

Tabela 1 - Propriedades do 2,4,6-triclorofenol

Propriedade	Informação
Massa molar	197, 439 g mol ⁻¹
Temperatura de fusão	69°C
Temperatura de ebulição	246 °C
Massa específica (a 25°C)	1,7 g cm ⁻³
Odor	Odor forte
Solubilidade (a 25°C)	Solúvel em água (0,8 g L ⁻¹)
pKa	6,21
log K _{ow}	3,38
Pressão de vapor (a 25°C)	0, 008mmHg

Fonte: Adaptado de ATSDR (1999); Juretic et al. (2014).

Joseph et al. (2011) afirmam que o TCP é um ácido fraco, tóxico, mutagênico e cancerígeno para humanos. Este é facilmente absorvido pela pele e no trato gastrointestinal, afetando o sistema nervoso e causando problemas respiratórios como tosse, bronquite crônica e outros problemas pulmonares.

Estudos revelam que a exposição de polifenóis apresenta relação com vários tipos de câncer. Pesquisas realizadas, especificamente, com o 2,4,6 – triclorofenol comprovaram que a exposição de animais a essa substância pode provocar leucemia em ratos e tumores hepáticos em camundongos (HUFF, 2012). Várias agências nacionais e internacionais consideram essa

substância um risco carcinogênico para humanos, devendo ser eliminado ou reduzido a exposição à mesma, para a prevenção primária do câncer.

Dessa forma, esse composto foi listado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency* – USEPA) como uma substância prioritária a ser monitoradas nas águas (ATSDR, 2017), tendo sido estipulada uma concentração máxima permitida de $27 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas potáveis (USDHHS, 1997). No Brasil, a concentração máxima permitida do TCP para água potável é de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2011).

2.1.2 Contaminação de água por organoclorados

O problema da contaminação por organoclorados tem se agravado e adquirido dimensões alarmantes, tanto pela sua intensificação quanto pela sua extensão geográfica. Os níveis dos compostos mencionados nas águas dos oceanos têm causado sérios problemas ambientais (FLORES, 2004). Nesses sistemas aquáticos, os organoclorados encontram-se distribuídos tanto nos sedimentos de matéria orgânica quanto no conteúdo lipídico da biota (ROBINSON et al., 2016).

Dentre os principais responsáveis pela proliferação de organoclorados no ambiente, destacam-se os pesticidas, utilizados para o controle de pragas nas plantações, e os processos industriais que envolvem esses químicos. Além disso, estudos brasileiros reportam a presença expressiva de organoclorados nas águas da bacia do Rio Piracicaba, na região central do estado de São Paulo, bem como nos municípios de Santa Bárbara d'Oeste, Sumaré e Campinas. A água dessa região, por sua vez, é utilizada para abastecimento público, recepção de efluentes domésticos e industriais, abastecimento industrial e irrigação de plantações, sendo, por isso, um risco à saúde pública (FLORES, 2004).

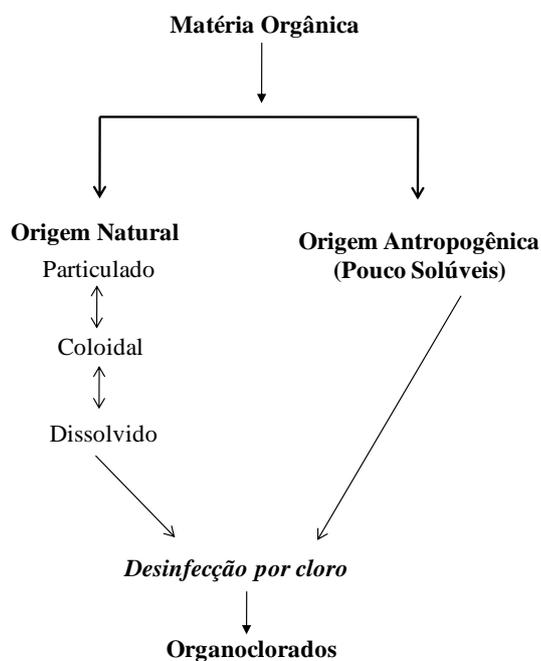
Regiões brasileiras que apresentam uma menor área industrial, como é o caso de Natal/RN, também oferecem, mesmo em menor quantidade, concentrações dos referidos contaminantes em suas águas, como é reportado no documento da CAERN (2016). Nesse documento, parte dos organoclorados listados é identificada como subprodutos da cloração da água de abastecimento, sendo esta outra forma de propagação destes poluentes nas águas.

2.1.2.1 Contaminação de água por organoclorados, como consequência da etapa de desinfecção

Os organoclorados podem surgir de diversas formas na água, dentre as quais a partir da lixiviação do solo, escoamento de efluentes agrícolas, bem como do processo de

desinfecção da água, quando este consiste na adição de cloro. No último, a união do cloro residual com a matéria orgânica ainda presente na água leva à geração de hidrocarbonetos clorados (GOPAL et al., 2007), conforme esquematizado na Figura 2.

Figura 2 - Esquema da formação de organoclorados pelo processo de desinfecção das águas



Fonte: Adaptado de Gopal et al. (2007).

A desinfecção por cloro é um dos passos mais importantes do processo de tratamento de água, pelo fato desse halogênio apresentar um alto poder de oxidação e um nível residual mínimo no qual previne contra a contaminação microbiana. Por um lado, o uso do cloro neste processo reduz o risco de infecção patogênica, mas por outro lado pode representar uma ameaça à saúde humana, devido aos resíduos da desinfecção e seus subprodutos clorados (GOPAL et al., 2007). Segundo Tai e Jiang (2005), o 2,4,6 – triclorofenol é um dos subprodutos de desinfecção encontrados em maior concentração. O mesmo se enquadra dentro dos halofenóis, podendo provocar cânceres e tumores (Tabela 2).

Tabela 2 - Classe de subprodutos da cloração e seus efeitos na saúde humana

Classe de subprodutos	Efeitos na saúde humana
Trihalometanos	câncer, efeitos reprodutivos e sistema nervoso
Haloacetônitrilas	câncer e mutagênico
Aldeídos e Cetonas halogenados	mutagênico
Halofenóis	câncer e tumores
Ácidos haloacéticos	câncer e efeitos reprodutivos

Fonte: Adaptado de Gopal et al. (2007)

2.1.3 Processos redutivos

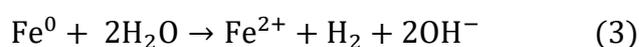
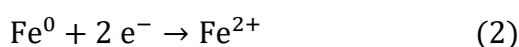
A maioria dos processos convencionais para tratamento de água e efluentes, tais como filtração, coagulação, floculação etc., geralmente leva à transferência do poluente de uma fase para outra, não o eliminando. Os processos de oxidação química são então vistos como promissores para a eliminação completa de poluentes persistentes, em especial os processos oxidativos avançados (POA), têm comprovado serem bem sucedidos para esse fim. Contudo, moléculas que apresentam centros deficientes de elétrons, como os halogenados, oferecem alguma resistência à degradação por oxidação. Dessa forma, uma alternativa seria a utilização de uma pré-etapa redutiva antes da aplicação dos processos oxidativos (PEREIRA; FREIRE, 2005).

A metodologia de metais com valência zero tem se mostrado muito eficiente nesse sentido. Estudos com ferro, zinco, alumínio, bimetais e trimetais revelam a deshalogenação eficaz destes compostos (DORATHI; KANDASAMY, 2011; DUAN et al., 2016; PEREIRA; FREIRE, 2005; HUANG et al., 2018). A reação de redução normalmente ocorre à superfície do metal, podendo ser dividida em três etapas: a) adsorção dos substratos a sítios reativos na superfície; b) reação na superfície; c) dessorção dos produtos (ARNOLD; ROBERTS, 2000). A reação dá-se então por transferência eletrônica da superfície do metal (que se oxida) para o poluente (que se reduz), tal como indicado na Equação (1).

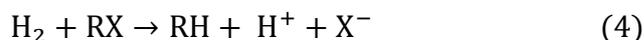
Segundo Matheson e Tratnyek (1994), esse fenômeno pode ser representado através da redução direta da transferência do elétron da superfície do metal de valência zero, nesse caso o ferro, para o poluente (Equação 1).



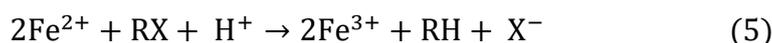
Há ainda a possibilidade de redução indireta (Equações 2-3), proporcionada pela ação do hidrogênio gerado *in situ*. Este é formado aquando da oxidação do metal (Eq. 2) e pode promover a descloração hydrogenada do organoclorado, atuando assim o metal de valência zero como o catalisador desta reação.



Dessa forma, essa espécie gerada pode agir na deshalogenação do composto de acordo com a Equação (4):



Outra forma de deshalogenação sugerida pelos autores é através dos íons formados pela corrosão do metal (Eq.5).



O ferro de valência zero (FVZ), o qual apresenta um potencial padrão de redução negativo ($E^0 = -0,440 \text{ V}$) e, por isso, bastante tendência a reduzir organoclorados têm recebido grande destaque nas pesquisas desta área, além de ser um metal de baixa toxicidade, baixo custo e fácil obtenção (PEREIRA; FREIRE, 2005). Normalmente, quanto menor o potencial de redução do metal, maior a sua capacidade redutiva. Contudo, existem metais que contrariam esta tendência. Esse é o caso do cobre metálico, que apesar de possuir um potencial de redução positivo ($E^0 = +0,334 \text{ V}$), mostrou-se mais eficaz na degradação do 4-clorofenol, um organoclorado de estrutura semelhante ao TCP, do que uma partícula bimetálica de ferro recoberta com cobre (DUAN et al., 2016). Graça (2017) também comprovou que o cobre de valência zero (CVZ) era significativamente mais reativo que o FVZ na redução de um pesticida triclorado (clorpirifós). Os autores sugerem que a rota de degradação redutiva promovida pelo CVZ seja diferente da convencionalmente adotada para o FVZ e observada somente quando o organoclorado-alvo se trata de um composto aromático.

2.1.4 Processos oxidativos avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm sendo utilizados como uma alternativa para remoção de poluentes recalcitrantes que não são removidos pelos processos convencionais de tratamento de águas. Estes se baseiam na geração de radicais com elevado poder oxidante e que atacam efetivamente a matéria orgânica, incluindo a que constitui os poluentes persistentes, transformando-a majoritariamente em substâncias menos tóxicas e, em certos casos, em dióxido de carbono e água (BRITO; SILVA, 2012; ARAÚJO et al., 2016).

Os POA são vantajosos pelo fato de possuírem habilidade em mineralizar completamente a maior parte dos contaminantes, ou degradar os poluentes, em vez de apenas transferi-los de fase. No entanto, vale ressaltar que dependendo dos produtos de degradação,

os POA podem gerar produtos mais tóxicos e menos biodegradáveis do que os compostos originais (CHOI; KIM; LEE, 2013). Portanto, faz-se necessária a avaliação da potencial formação de poluentes orgânicos persistentes (POP) e outros subprodutos tóxicos (ARAÚJO et al., 2016; BRITO; SILVA, 2012), através de análises de DBO e toxicidade.

Os processos oxidativos avançados podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos, dependendo das fases em que se encontram o efluente e oxidante. Estes podem ainda fazer uso de uma fonte de energia externa, tal como radiação UV, calor, ultrassom, entre outros. Através da Tabela 3 é possível observar essa diferença e os diferentes tipos de POA expostos ou não a radiação.

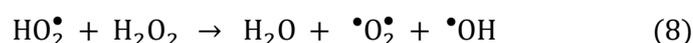
Tabela 3 - Tipos de processos oxidativos avançados

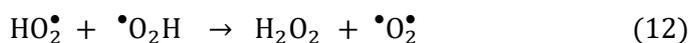
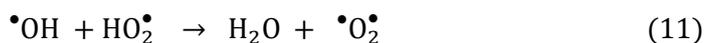
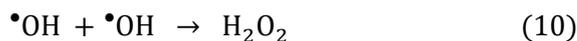
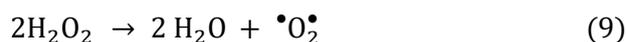
Não - Fotoquímicos	Fotoquímicos
Processos Homogêneos	
Ozonização em meio alcalino (O ₃ /OH ⁻)	Fotólise direta da água com luz UV no vácuo (UVV)
Ozonização com peróxido de hidrogênio (O ₃ /H ₂ O ₂)	UV/H ₂ O ₂
Fenton (Fe ⁺² ou Fe ⁺³ /H ₂ O ₂)	UV/O ₃
Oxidação eletroquímica	UV/O ₃ /H ₂ O ₂
Descarga eletrohidráulica - ultrassom	Foto-Fenton (Fe ⁺² ou Fe ⁺³ /H ₂ O ₂ /UV)
Oxidação úmica	
Oxidação com água supercrítica	
Processos Heterogêneos	
Oxidação úmida catalítica	Fotocatálise heterogênea: ZnO/UV, TiO ₂ /UV, TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV

Fonte: Adaptado de Mota (2010).

O processo UV/H₂O₂ é dos POA homogêneos mais estudados. O H₂O₂, por si só, já é um conhecido agente desinfetante, porém a combinação UV/H₂O₂ é mais eficiente porque o potencial padrão de oxidação do radical hidroxila (E⁰ •OH = + 2,80 V), sendo mais elevado que o do peróxido de hidrogênio molecular (E⁰ H₂O₂ = + 1,78V) promove uma oxidação mais enérgica. A oxidação mediada pelos radicais hidroxila em contaminantes orgânicos pode se dar através de três mecanismos básicos: abstração de hidrogênio, transferência eletrônica e adição eletrofílica (BRITO; SILVA, 2012).

De acordo com Oppenländer (2013) o efeito da radiação eletromagnética na decomposição do H₂O₂ é descrito através do mecanismo de *Haber - Weiss* (Equações 6-12).

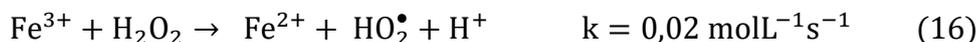
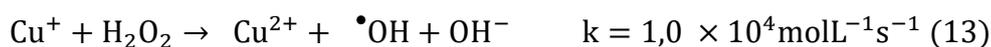




2.1.5 Acoplamento dos processos redutivos com oxidativos avançados

Métodos combinados de processos redutivos com processos oxidativos vêm sendo estudados para uma efetiva degradação de compostos que apresentam certa dificuldade em serem tratados apenas por um destes processos (BARRETO-RODRIGUES et al., 2009; HUANG et al., 2018), tal como é o caso do 2,4,6-trinitrotolueno, efluente da indústria têxtil brasileira, para o qual já existe um estudo do acoplamento da redução mediada por FVZ ao processo oxidativo Fenton (BARRETO-RODRIGUES et al., 2009).

Estudos que abordam o CVZ na literatura são escassos, sendo nenhum trabalho encontrado para o acoplamento da redução + oxidação UV/H₂O₂ com esse metal. Contudo, Huang et al. (2018), que estudou o CVZ, verificou que a sinergia destes processos é ainda intensificada devido à formação adicional de $\bullet\text{OH}$ a partir da ativação do H₂O₂ pelo metal redutor (Eq. 13 - 16), consistindo este em um processo “*Fenton - like*”. Os autores também discutem que o cobre apresenta um melhor desempenho frente ao ferro na reação de Fenton, tanto pelas altas constantes cinéticas das reações, como também pelo fato do metal ser capaz de operar efetivamente em condições neutras, sendo esse um fator importante nas aplicações práticas.



2.1.6 Importância dos ensaios de toxicidade

A qualidade da água e a carga poluidora de efluentes podem ser avaliadas através de testes de toxicidade. Estes testes são importantes devido às análises físico-químicas tradicionais não levarem em conta as substâncias que afetam os sistemas biológicos e as que são inertes ao ambiente. Essa metodologia de análise é baseada na exposição de organismos-

testes a diferentes concentrações de amostras, sendo assim os efeitos tóxicos produzidos sobre eles observados e quantificados (COSTA et al., 2008).

Esses testes são classificados em agudos ou crônicos. Os primeiros dizem respeito à ação tóxica que se dá em espécies aquáticas num curto período e os segundos avaliam a toxicidade por um período mais longo, que pode até ser parte ou todo um ciclo de vida do organismo analisado (COSTA et al., 2008).

A toxicidade pode ser avaliada através de diferentes organismos, desde algas, crustáceos, bactérias e peixes, sendo os organismos mais comuns utilizados para avaliar soluções tratadas por POA os testes padrões com *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri* (RIZZO, 2011). Portanto, o teste de bioluminescência Microtox, realizado com a bactéria *Vibrio fischeri* como organismo-teste, é um dos testes mais consolidados (WADHIA; THOMPSON, 2007). Este consiste na inibição da luminescência da bactéria marinha antes e depois do contato com a amostra. Dessa forma, o tempo de contato entre a amostra e a bactéria pode ser de 15 ou 30 minutos, sendo a toxicidade expressada em termos da porcentagem (%) de inibição da luminescência.

2.2 ESTADO DA ARTE

Uma vasta pesquisa bibliográfica foi realizada em relação aos estudos dos últimos 10 anos que abordam a degradação do 2,4,6 – triclorofenol (TCP). Observou-se uma predominância nos processos de adsorção no tratamento desse poluente. Contudo, processos biológicos, com ultrassom e oxidativos avançados foram também encontrados. Nota-se uma escassez na utilização de processos redutivos, tendo apenas quatro trabalhos que abordem esse tratamento com metais de valência zero. Porém, nenhum estudo apresentando o cobre como metal de valência zero. Nos processos oxidativos avançados há um destaque para os procedimentos catalíticos e fotocatalíticos. Embora com menor destaque, os processos com cavitação hidrodinâmica, eletrooxidação, fotoquímica e ozonização são também observados. Dentre os fotoquímicos, apenas dois trabalhos foram realizados com UV/H₂O₂. Destaca-se ainda, a inexistência na literatura de trabalhos que abordem o acoplamento de processos redutivos com metais de valência zero aos processos oxidativos com UV/H₂O₂ para degradação do TCP. Os trabalhos abordados na Tabela 4 apresentam as principais contribuições para a degradação do TCP que envolvem os processos redutivos e oxidativos.

Tabela 4 - Estado da Arte do 2,4,6 - Triclorofenol

Referência	Contaminante	Processo	Resultados	Condições de operação	Tempo de reação
Yazdanbakhsh et al. (2018)	TCP	UV/ fotorredução com sulfito	73% degradado e 32% mineralizado	250 mgL ⁻¹ de TCP	80 min
Pino-Chamorro et al. (2016)	TCP	UV visível	degradação quase completa (>95 %)	2,0 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de TCP	5h
Ghanbari et al. (2016)	TCP	PMS/CA/UV	remoção de cloro 32% e 55% mineralizado	5-50 mgL ⁻¹ de TCP	75 min
Juretic et al. (2014)	Fenóis halogenados	UV/H ₂ O ₂	50% mineralizados	1mmolL ⁻¹ de H ₂ O ₂	1h
Dorathi et al. (2012)	Organoclorados	FVZ impregnado em sílica	descloração completa	100 – 500 mgL ⁻¹ de poluente	4h
Hu et al. (2012)	TCP	Iodo molécula/UV	76% degradado	4,5 pH	2h
Saritha et al. (2009)	TCP	Vários POA (dentre eles UV/Fenton)	remoção de cloro 98% e 88% mineralizado	50-750 mgL ⁻¹ de TCP	300 min
Choi e Kim (2009)	Clorofenóis	ZVZ	degradações elevadas (> 80%)	100-120 mgL ⁻¹ de TCP	20 dias
Choi et al. (2007)	TCP	Redução com Pd/Fe + bactérias	descloração completa	100 mgL ⁻¹ de TCP	30,1-20,1 h

Capítulo 3

Estudo da influência das variáveis experimentais na degradação redutiva do 2,4,6 - triclorofenol

3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS NA DEGRADAÇÃO REDUTIVA DO 2,4,6 - TRICLOROFENOL

3.1 INTRODUÇÃO

A degradação redutiva de poluentes em soluções aquosas tem sido bastante estudada através dos processos tanto operando em batelada, como em coluna de leito fixo (QU et al., 2017; ZHAO et al., 2008; GRAJALES-MESA; MALINA, 2016), sendo mais evidente a utilização da última (BARRETO-RODRIGUES et al., 2009; DORATHI; KANDASAMY, 2011; SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005). Normalmente, a literatura tem estudado variáveis como a variação do pH, altura da coluna e concentração inicial de contaminante (DORATHI; KANDASAMY, 2011; ZHAO et al., 2008). Diferentes metais de valência zero têm sido investigados como agentes redutores neste tipo de reações (DORATHI; KANDASAMY, 2011; DUAN et al., 2016; HUANG et al., 2018), apesar do FVZ ser dos mais utilizados, devido a seu custo reduzido, fácil obtenção e baixo potencial redox, o que leva a degradações redutivas eficientes (PEREIRA; FREIRE, 2005). Contudo, observa-se uma escassez na literatura com relação à utilização de CVZ para o mesmo fim, não existindo ainda nenhum estudo dedicado à sua aplicação na degradação redutiva do TCP. Desta forma, o presente trabalho pretende preencher esta lacuna na literatura. Para tal, primeiramente será investigada a influência de diferentes variáveis reacionais, tais como o tipo de reator (batelada ou coluna de leito fixo com reciclo), o tipo de metal de valência zero (FVZ e CVZ) e concentração de metal, de forma a selecionar as melhores condições para as próximas etapas.

Além das formas micrométrica e nanométrica dos metais de valência zero mencionados, as suas formas comerciais estão sendo também estudadas, como é o caso da lâ de aço para o FVZ (SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005). Complementarmente, têm-se abordado a reutilização desses materiais como forma de viabilizar a aplicação prática desses processos (DORATHI et al., 2012; QU et al., 2017; ZHAO et al., 2008). Dessa forma, na investigação descrita neste capítulo vai-se incluir também um estudo comparativo entre as formas micrométricas de cada metal, testado além disso suas formas comerciais (Bombril para FVZ e fios de cobre provenientes de cabos elétricos para CVZ).

Adicionalmente, foram realizados experimentos para verificação da capacidade de reutilização do metal na coluna leito fixo. Em ambos os sistemas reacionais aplicados, a quantidade de metal lixiviado foi analisada para cada material reativo estudado. Desta forma, este estudo permitirá tirar elações sobre a eficiência do CVZ na degradação redutiva

do TCP e da aplicabilidade de materiais facilmente obtidos comercialmente neste tipo de reações.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Reagentes

O composto 2,4,6-triclorofenol (98% de pureza) foi adquirido através da Sigma-Aldrich. As partículas de pó de cobre e ferro foram fornecidas por Baker (U.S.A). Os fios de cobre novos (cobrecom) e palha de aço (Bombril[®]) foram adquiridos em lojas que comercializam estes materiais. Os fios de cobre usados são provenientes de cabos elétricos obsoletos, bem como o arame de aço que foi advindo de sucata. Todos os demais reagentes são de pureza analítica. Todas as soluções utilizadas neste estudo foram preparadas em água Milli-Q (18.2 Ω M cm).

3.2.2 Procedimento experimental

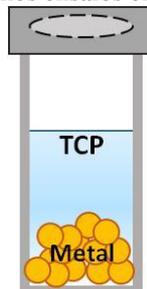
Esta etapa do trabalho subdividiu-se em duas partes: na primeira, foram realizados ensaios em batelada com dois tipos de metal de valência zero: CVZ e FVZ, na sua forma de pó micrométrico, as partículas possuem forma esférica e distribuição uniforme de tamanho (de acordo com a informação disponibilizada pelo fabricante). Numa segunda etapa, estes mesmos materiais foram testados como recheio de uma coluna de leito fixo, por forma a simular o efeito de uma barreira reativa, onde a solução contaminada é recirculada continuamente pela mesma. Além dos pós micrométricos destes materiais, foram também testadas as suas formas comerciais, tais como fios de cobre provenientes de cabos elétricos (forma comercial do CVZ) e palha de aço (Bombril[®], forma comercial de FVZ). Todos os experimentos foram realizados, no mínimo, em duplicata.

3.2.2.1 Ensaios em batelada

Os ensaios em batelada foram realizados com o intuito de verificar a interação entre os metais em estudo e o contaminante-alvo, devido à simplicidade da sua execução experimental em comparação com os ensaios em coluna. Para tal, 10 mL de uma solução contendo 10 mg L⁻¹ de TCP foi colocada em contato com a massa de metal desejada, dentro de frascos selados com lacre de alumínio e septo de borracha (Figura 3). Em seguida estes frascos foram submetidos a dois tipos de agitação (rotacional ou orbital) e, a cada 15 minutos, a solução foi retirada para análise. Para separar a solução das partículas metálicas

foram utilizados filtros de seringa constituídos por membrana PVDF, com um diâmetro de poro de 0,22 μm .

Figura 3 - Ilustração dos frascos selados utilizados nos ensaios em batelada



Para avaliar a influência do tipo de agitação, os frascos contendo uma concentração fixa de cobre e de TCP foram colocados para agitar em dois dispositivos diferentes: agitador orbital (para promover agitação horizontal, Figura 4) e agitador rotacional (para promover agitação vertical, Figura 5).

Figura 4 - Agitador orbital



Figura 5 - Agitador rotacional



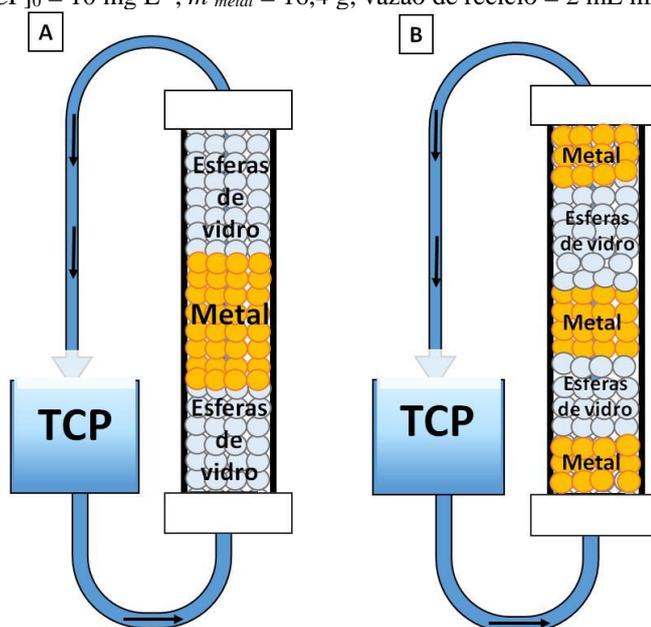
Após verificar qual o tipo de agitação mais eficaz, as concentrações de reagentes foram variadas, de forma a também verificar a sua influência no processo de degradação. As concentrações de cobre testadas foram de 0,1%, 0,2% e 0,5% (m/V), mantendo a concentração de TCP fixa em 10 mg L⁻¹. Para verificar a influência da concentração de TCP,

duas concentrações iniciais deste contaminante foram testadas: 10 e 20 mg L⁻¹, usando concentração fixa de cobre em 0,2 % (m/V).

3.2.2.2 Ensaios em coluna de leito fixo com recirculação

Os ensaios em coluna de leito fixo foram realizados em um sistema tal como ilustrado na Figura 6. Um volume de 50 mL de solução de TCP (10 mg L⁻¹) foi recirculado por uma coluna de vidro ($d = 1,5$ cm e $L = 16$ cm), que se encontrava preenchida com o metal em estudo ($m = 16,4$ g) e material inerte (esferas de vidro, $d = 1$ mm), com o auxílio de uma bomba peristáltica (DIACTI), a uma vazão fixa de 2 mL min⁻¹. Para verificar a influência da disposição do material reativo na degradação do TCP, duas conformações foram testadas: i) com o metal no centro da coluna; ii) com o metal dividido em três partes equidistantes da coluna (Figura 6 A e B, respectivamente).

Figura 6 - Ilustração da montagem experimental utilizada nos ensaios em coluna de leito fixo: A) configuração i; B) configuração ii. [TCP]₀ = 10 mg L⁻¹; $m_{metal} = 16,4$ g; vazão de reciclo = 2 mL min⁻¹



Devido à superfície das partículas de ferro se encontrar extremamente oxidada (confirmada pela análise DRX, ver Apêndice C), podendo isso comprometer a eficiência da reação, houve necessidade de realizar uma pré-lavagem ácida dessas partículas antes de colocá-las em contato com a solução de TCP. A lavagem consiste em submergir as partículas primeiramente em ácido sulfúrico 0,4% (v/v), deixando no ultrassom por 5 minutos. Posteriormente retira-se o sobrenadante e repete-se o mesmo passo duas vezes em

água deionizada. Finalizada a lavagem, as partículas são inseridas na coluna. O mesmo procedimento foi efetuado para pó de cobre.

Após preenchimento completo da coluna, alíquotas de 300 µL foram coletadas de 15 em 15 minutos, até um total de 150 minutos (10 ciclos). É de se esperar que ao longo da reação a superfície do metal vá perdendo a sua capacidade de reação devido à formação de óxidos/hidróxidos na superfície (CHASOGLOU et al., 2013; PEREIRA; FREIRE, 2005). De forma a evitar este efeito indesejável, foi também testada a lavagem da coluna entre ciclos, tanto com água como com ácido (H₂SO₄ 0,4% v/v).

Ensaio com materiais comerciais contendo os metais em estudo foram realizados, a fim de comparar o desempenho de cada um deles com o respectivo metal de valência zero, isto é, palha e arame de aço em comparação com pó de ferro e fios de cobre provenientes de circuitos elétricos (novos e usados) em comparação com o pó de cobre.

Por fim, experimentos para verificação da capacidade de reutilização do metal foram realizados. Ensaio por 10 ciclos consecutivos foram feitos com o mesmo material contra soluções novas de TCP, lavando-se apenas com água entre os experimentos.

3.2.3 Métodos analíticos

A concentração de TCP foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a um detector *Diode Array* (HPLC-DAD, Shimadzu - Series 20 A). A fase estacionária consistiu em uma coluna C18 (ACE, 250 x 4.6 mm, 5µm) e a fase móvel em uma mistura de metanol e ácido acético (1% v/v) (70 MeOH:30 H₂O v/v). A fase móvel foi eluída pela fase estacionária a uma vazão de 1,2 mL min⁻¹, o volume de injeção foi de 50 µL, a temperatura do forno foi 40°C e o comprimento de onda de detecção do TCP foi de 215 nm. Este método apresenta um tempo de retenção de 8,89 minutos (ver Figura A3, Apêndice A) para o TCP, um limite de detecção (LD) de 0,6 mg L⁻¹ e de quantificação (LQ) de 1,7 mg L⁻¹ (ver Apêndice A).

A estrutura cristalina e a pureza dos metais foram avaliadas usando um difratômetro de raios x (DRX) Miniflex 300 da marca Rigaku, operado com radiação Cu-Kα (λ = 0,1542 nm) com filtro de níquel.

As áreas superficiais dos materiais foram analisadas através do método de adsorção de nitrogênio utilizando o analisador de área superficial (BET) da *Quantachrome Instruments*.

A concentração de metal lixiviado no final do processo foi quantificada por absorção atômica (AAS Shimadzu, AA 7000).

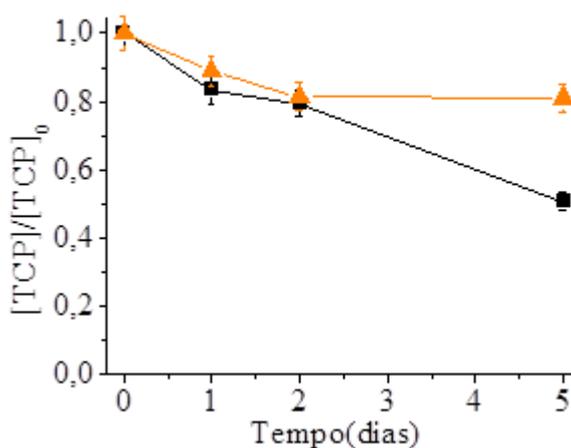
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em relação à influência da pré-lavagem da superfície metálica, foi possível verificar um aumento do desempenho do FVZ após a lavagem ácida, uma vez que tal procedimento ajudou na remoção dos óxidos existentes na superfície que “bloqueiam” a transferência eletrônica. Contudo, o mesmo procedimento não resultou em diferenças significativas na degradação promovida pelo CVZ, precisamente devido à superfície deste metal se encontrar praticamente ausente de óxidos (confirmada pela análise DRX, ver Apêndice C). Dessa maneira, em todos os experimentos contendo FVZ este metal foi pré - lavado com solução ácida H_2SO_4 0,4% (v/v).

3.3.1 Ensaio em batelada

Como observado na Figura 7, a agitação vertical promoveu uma maior degradação do TCP em comparação com a agitação horizontal. Isso pode ser atribuído a uma melhor mistura entre as partículas do metal e a solução quando no movimento rotacional. Na agitação horizontal, as partículas tendem a depositar-se, o que limita o contato entre estas e a solução. Desta forma, optou-se por realizar os subsequentes experimentos em batelada com agitação vertical (rotacional).

Figura 7 - Comparação da agitação vertical (■) e horizontal (▲) na degradação do TCP. $[\text{TCP}]_0 = (10 \pm 1)$ mg L^{-1} ; $[\text{CVZ}]_0 = 0,1\%$ (m/v), pH livre (4,0 - 6,0)



Como mostra a Figura 8, aumentando a concentração de cobre, a degradação de TCP aumenta ligeiramente. Porém, a irreprodutibilidade dos resultados para $[\text{CVZ}]_0 = 0,5\%$ (m/v) é elevada, o que pode ser atribuída à deposição das partículas no fundo do tubo,

ocorrendo um mau contato entre as partículas e o contaminante, o que é mais notório quando se usa concentração elevada de metal. Dessa forma, $[CVZ]_0$ de 0,2% (m/v) foi selecionada para realizar os futuros experimentos em batelada.

Foram necessários períodos de dias para observar decaimentos significativos nos ensaios em batelada, nos quais as primeiras amostras foram coletadas somente 24 horas de reação. Porém, na avaliação da influência do pH, observou-se que a $pH_0 = 2$ após 24 horas já não se detectava TCP, o que indica um aumento da velocidade da reação em condições ácidas. Este comportamento é esperado, uma vez que a corrosão do metal é maior em condições ácidas, favorecendo assim o fornecimento de elétrons e, por consequência, uma maior redução do TCP. Além disso, o TCP hidrolisa em pH 2 (cerca de 20% em uma hora), o que incrementa no valor da degradação. Como tal, para se analisar o real efeito do pH na reação de degradação promovida pelo cobre, tem de se descontar o efeito de hidrólise (Figura 9). Desta forma, em uma hora, observou-se uma degradação de 61% em meio ácido, ao passo que em pH livre (4,0 - 6,0) é apenas de 15%.

Figura 8 - Influência da $[CVZ]_0$ no sistema em batelada. $[CVZ]_0$ (% m/V): 0,1 % (■), 0,2 % (●) e 0,5 % (■); agitação vertical, $[TCP]_0 = (10 \pm 1) \text{ mg L}^{-1}$; pH livre (4,0 - 6,0)

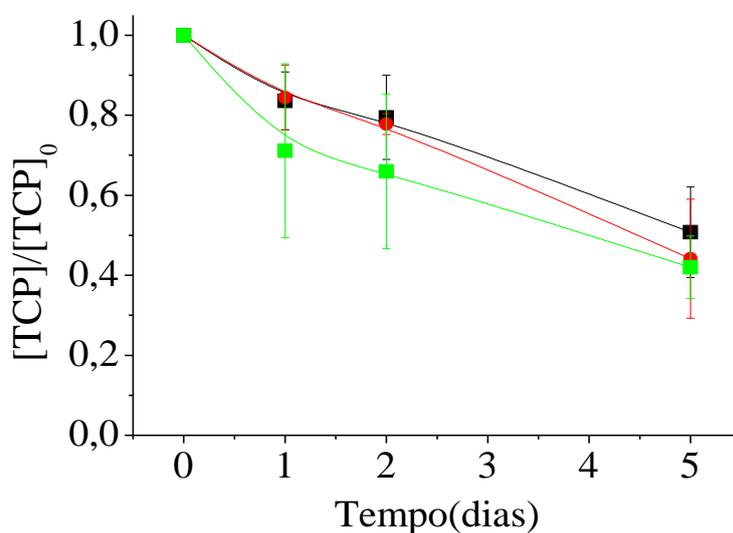
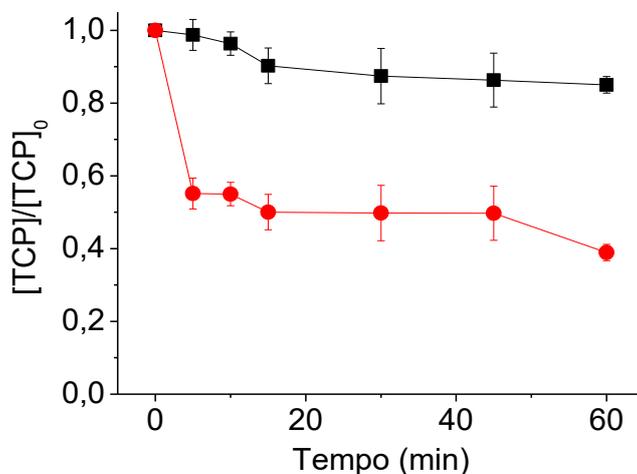
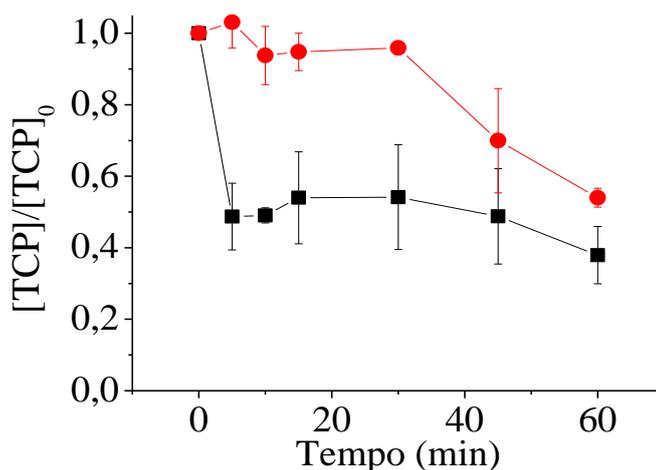


Figura 9 - Influência do pH_0 no sistema em batelada. $\text{pH } 2$ (●) $\text{pH livre (4,0 - 6,0)}$ (■); agitação rotacional; $[\text{CVZ}]_0 = (0,20 \pm 0,02) \% \text{ (m/V)}$; $[\text{TCP}]_0 = (10 \pm 1) \text{ mg L}^{-1}$



Os resultados relativos à influência da $[\text{TCP}]_0$ são mostrados na Figura 10. Tal como esperado, são observadas degradações mais rápidas para menores concentrações de TCP, uma vez que existem menos moléculas de contaminante competindo pelos sítios ativos do cobre.

Figura 10 - Influência da $[\text{TCP}]_0$ no sistema em batelada. $[\text{TCP}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ (■) e $[\text{TCP}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ (●); $[\text{CVZ}]_0 = (0,20 \pm 0,02) \% \text{ (m/V)}$; agitação rotacional, $\text{pH Livre (4,0 - 6,0)}$.



Foi feito um teste para comparar a reatividade entre os pós de FVZ e CVZ, sujeitos a agitação vertical, usando as mesmas concentrações da Figura 8, e verificou-se que ambos os metais promoviam degradações bastante semelhantes. Tendo em conta a diferença dos potenciais de redução dos materiais ($E^0_{\text{Fe}} = -0,44\text{V}$; $E^0_{\text{Cu}} = +0,34\text{V}$) (BRATSCH, 1988) esperava-se que o ferro promovesse uma degradação muito superior à do cobre, uma vez que

tem uma tendência muito maior em se oxidar e doar elétrons para a redução do TCP. Porém, isso não foi observado provavelmente devido à área superficial do ferro ser 18 vezes inferior à do cobre ($a_{Cu} = 5,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $a_{Fe} = 0,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), logo possui muito menos sítios ativos para reação. A forma mais correta de comparar a reatividade de materiais diferentes passa por normalizar a constante de degradação pela área superficial, como descrito por Johnson et al. (1996). Dessa forma, essas constantes de reação calculadas (k_{obs}) serão divididas pela área específica do respectivo metal e a concentração de metal utilizado, de acordo com a Equação 17.

$$k_{SA} = \frac{k_{obs}}{\rho_m a_s} \quad (17)$$

Onde, k_{obs} é a constante cinética observada ($\text{L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), ρ_m é a concentração mássica do metal (g L^{-1}) e a_s é a área superficial do metal ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$).

De acordo com os dados experimentais, a lei cinética que melhor se ajusta corresponde a uma cinética de segunda ordem, tal como pode ser visualizado na Figura B1 do Apêndice B. Este resultado indica que ambas as concentrações de TCP e cobre são significativas para a reação de degradação, o que é coerente com as observações já reportadas no início do capítulo. Em seguida, foi feito o cálculo de k_{SA} através da Equação 17 (Tabela 5). Os valores da área superficial de cada metal foram calculados por BET e a concentração de cada metal foi calculada considerando 20 mg de metal em 10 mL de solução, o que dá ρ_m de 2 g L^{-1} .

Tabela 5 - Constante cinética normalizada para pó de CVZ e FVZ

Material	k_{obs} 2ª ordem ($\text{L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2_{kobs}	Área superficial* ($a_s, \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	k_{SA} ($\text{L}^2 \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2}$)
CVZ pó	$(2,1 \pm 0,2) \times 10^{-04}$	0,785	5,4	$(3,9 \pm 0,1) \times 10^{-05}$
FVZ pó	$(3,5 \pm 0,1) \times 10^{-04}$	0,883	0,3	$(5,8 \pm 0,2) \times 10^{-04}$

*medidos por BET

Portanto, é possível concluir através dos valores de k_{SA} que o ferro é 30 vezes mais reativo que o cobre na degradação do TCP. Este resultado vai ao encontro do que é normalmente reportado na literatura, em que se verificou um pior desempenho por parte de metais com potencial de redução positivos (CHOI; KIM, 2009; PEREIRA; FREIRE, 2005). Porém, existem resultados contraditórios, tais como os reportados nos estudos de Duan *et al.*

(2016) e Graça (2017). Os autores observaram uma reatividade por parte do cobre muito superior à do ferro contra organoclorados aromáticos. Nestes estudos os autores sugerem que essa elevada reatividade se deve à sobreposição entre os orbitais de valência do cobre e os orbitais π do anel aromático do organoclorado, favorecendo assim a troca de elétrons. Uma hipótese para tal não se observar com o TCP pode estar relacionada com algum tipo de impedimento estérico que dificulte tal sobreposição, o que faz com que cobre e ferro acabem por interagir da mesma forma com a molécula e, conseqüentemente, a diferença de desempenho se encontre somente fundamentada na diferença entre potenciais de redução e áreas superficiais.

3.3.2 Ensaios em coluna de leito fixo

Comparando os dois tipos de configuração em coluna de leito fixo usando os pós de CVZ e FVZ, é possível verificar que a configuração *i* foi a que promoveu melhor desempenho na degradação de TCP, o que é válido para ambos os metais (Figura 11 e 12). Uma hipótese que justifica tal comportamento baseia-se no fato de que, na configuração *i*, o metal encontra-se totalmente concentrado numa posição da coluna, o que favorece a condução dos elétrons responsáveis pela degradação, ao passo que na configuração *ii*, o metal encontra-se repartido, havendo material inerte entre cada porção de metal, o que interrompe a condução de elétrons ao longo da coluna, e, conseqüentemente, promove uma pior degradação.

Figura 11 - Comparação do desempenho entre a configuração *i* (●) e *ii* (■), quando a coluna se encontra preenchida com pó de FVZ. $[\text{TCP}]_0 = (10,2 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{metal}} = 16,4 \text{ g}$, pH livre (4,0 – 6,0)

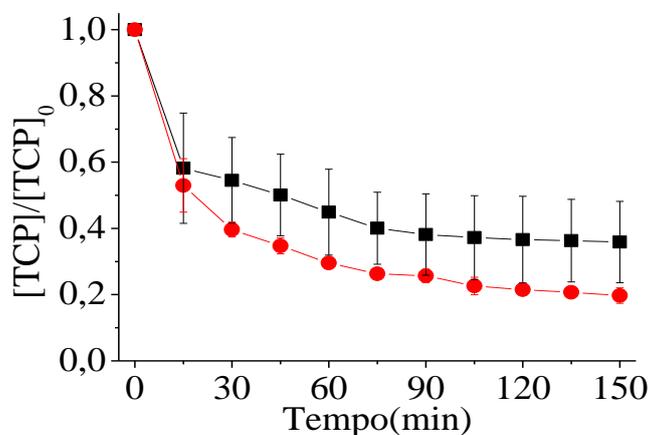
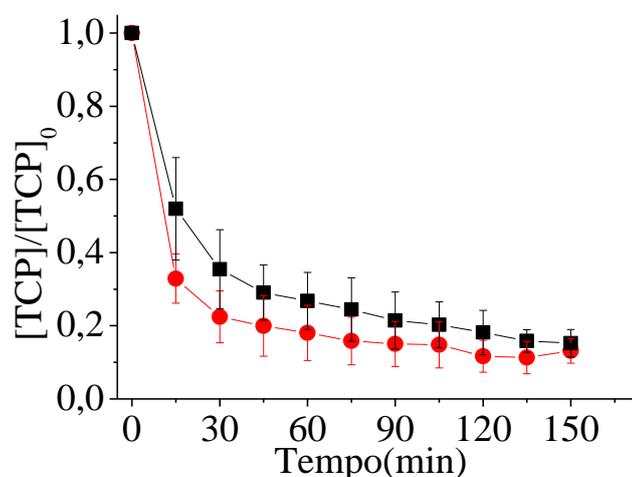


Figura 12 - Comparação do desempenho entre na configuração *i* (●) e configuração *ii* (■), quando a coluna se encontra preenchida com pó de CVZ. $[\text{TCP}]_0 = (10,2 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{metal}}=16,4 \text{ g}$, pH livre (4,0 – 6,0)



Nas Figuras 13 e 14 pode-se observar a comparação entre os metais FVZ e CVZ em cada uma das conformações de coluna testadas. Observa-se que o cobre apresentou uma melhor degradação para ambas as conformações. Esta maior reatividade de cobre deve-se essencialmente à sua maior área superficial em relação ao ferro, contudo, tal como foi observado nos experimentos em batelada, normalizando os valores das constantes cinéticas de segunda ordem pelas áreas superficiais dos respectivos metais (Apêndice B), o ferro é o metal que apresenta maior valor efetivo ($k_{AS \text{ Fe}} = 2,71 \times 10^{-5} \text{ L}^2 \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ m}^2$ e $k_{AS \text{ Cu}} = 1,54 \times 10^{-5} \text{ L}^2 \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ m}^2$).

Figura 13 - Comparação do desempenho entre FVZ (■) e CVZ (●), na configuração *i*. $[\text{TCP}]_0 = (10,2 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{metal}}=16,4 \text{ g}$, pH livre (4,0 – 6,0)

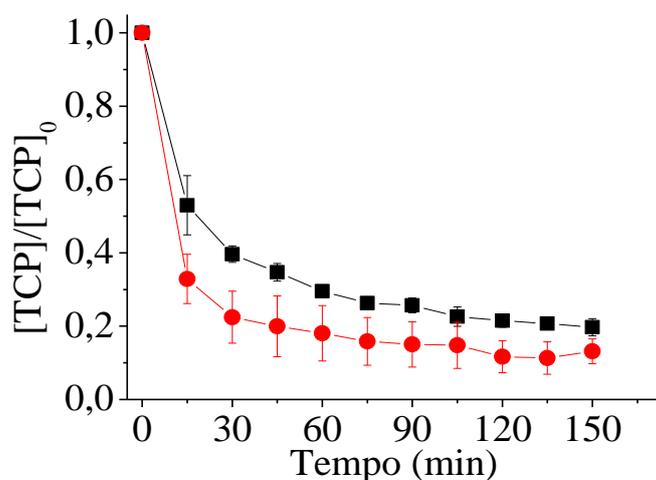
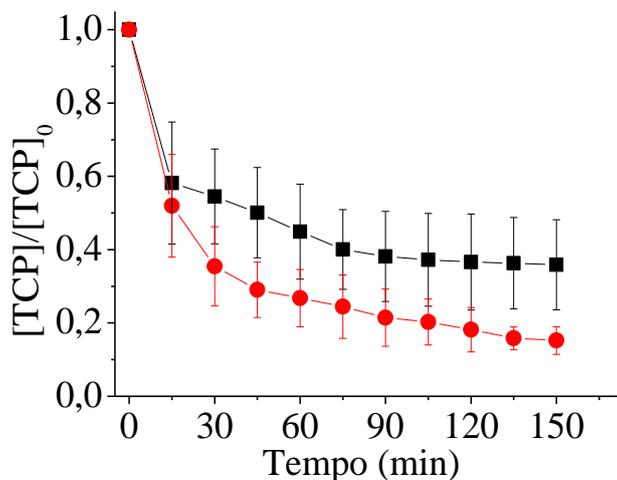


Figura 14 - Comparação do desempenho entre FVZ (■) e CVZ (●) na configuração *ii*. $[\text{TCP}]_0 = (10,2 \pm 0,2)$ mg L^{-1} , $m_{\text{metal}}=16,4$ g, pH livre (4,0 – 6,0)



Foram feitos testes com diferentes materiais obtidos comercialmente contendo os metais em estudo, de forma a avaliar a sua eficácia na degradação do TCP face aos pós micrométricos de pureza analítica. De acordo com a Figura 15 é possível constatar que todos os materiais apresentam desempenho semelhante, embora os fios de cobre provenientes de cabos elétricos novos tenham promovido degradação ligeiramente mais rápida que todos os outros, ao passo que o pó de ferro foi o que promoveu a degradação mais lenta. Esse fato pode ser explicado tanto pela diferença entre as áreas superficiais dos materiais, como pela diferença entre os potenciais de redução dos metais em estudo. Para uma comparação mais realista entre a reatividade dos diferentes materiais, foi calculado o k_{SA} de cada um deles (Tabela 6), levando-se em consideração uma concentração de metal de 16,4 mg em 50 mL de solução, o que dá ρ_m de 328 g L^{-1} .

Comparando os materiais à base de ferro, é possível constatar que estes apresentam os maiores valores de k_{SA} , indicando que os mesmos são mais reativos que os materiais que contêm cobre, como verificado no sistema em batelada. Observa-se que a palha de aço (FVZ aço) apresenta maiores degradações, precisamente por apresentar maior área superficial que o pó de ferro, o que também é confirmado pelo valor de k_{SA} . Contudo, o arame de ferro (FVZ arame), mesmo apresentando área superficial igual ao FVZ aço e significativas degradações, apresenta o menor valor de k_{SA} , possivelmente por esse arame ser revestido com zinco, influenciando dessa forma as reações redutivas.

Comparando os materiais à base de cobre, e, portanto, com o mesmo potencial de redução, o que apresenta maior área superficial (CVZ pó) deveria promover uma maior degradação, já que possui mais sítios ativos para reagir. Porém, este apresenta um

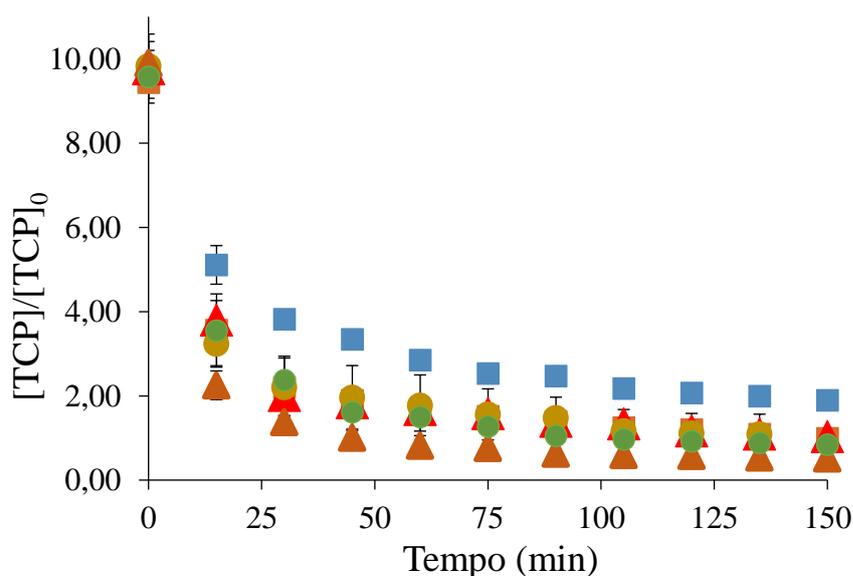
desempenho ligeiramente inferior ao CVZ fio novo, provavelmente por sua superfície se encontrar parcialmente oxidada, sendo esse fato confirmado pelo valor da constante cinética normalizada (Tabela 6). Tal teoria também se pode aplicar aos fios de cobre provenientes de cabos elétricos usados (CVZ fio obsoleto), quando comparados aos fios de cobre novos (CVZ fio novo). Vale ressaltar que os fios de cobre utilizados nestes experimentos se encontravam revestidos com proteção de plástico, típica de cabos elétricos, o que lhes confere também alguma proteção à oxidação e, por isso, justifique os resultados observados, ou seja, uma maior constante cinética. Para executar os experimentos, essa proteção foi removida, por forma a possibilitar o contato entre o metal e a solução.

Tabela 6 - Valor de k_{obs} , área superficial e k_{SA} para os materiais reativos testados

Material	k_{obs} 2ª ordem (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	$R^2_{k_{obs}}$	Área superficial* (a_s , m ² g ⁻¹)	k_{SA} (L ² mg ⁻¹ min ⁻¹ m ⁻²)
CVZ pó	$(4,9 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	0,941	5,4	$(2,8 \pm 0,3) \times 10^{-6}$
CVZ fio novo	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	0,946	2,3	$(1,5 \pm 0,8) \times 10^{-5}$
CVZ fio obsoleto	$(7,2 \pm 0,9) \times 10^{-3}$	0,965	4,0	$(5,5 \pm 0,5) \times 10^{-6}$
FVZ aço (Bombril®)	$(5,3 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	0,956	0,6	$(2,7 \pm 0,4) \times 10^{-5}$
FVZ arame	$(5,2 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	0,937	0,6	$(2,6 \pm 0,4) \times 10^{-5}$
FVZ pó	$(2,3 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	0,956	0,3	$(2,7 \pm 0,2) \times 10^{-5}$

*medido por BET

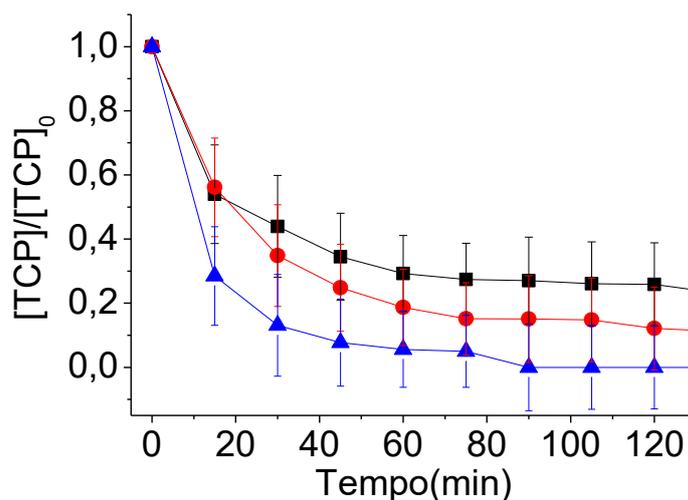
Figura 15 - Degradação do TCP promovida por: CVZ pó (●), CVZ fio novo (▲), CVZ fio obsoleto (●), FVZ pó (■), FVZ aço (■) e FVZ arame (▲); $[TCP]_0 = (10,2 \pm 0,2)$ mg L⁻¹; $m_{metal} = 16,4$ g; pH livre (4,0 – 6,0)



Como se pode observar pelos perfis de degradação da Figura 15 a concentração de TCP decai abruptamente no primeiro ciclo, seguido de um decaimento mais lento. Acredita-

se que isto se deve à formação de óxido na superfície do material após reagir com TCP num primeiro contato, o que notoriamente afeta o seu desempenho nos ciclos posteriores. Para ultrapassar este inconveniente, testaram-se duas formas de regenerar a superfície do material: *i*) lavando com água ou *ii*) lavando com H₂SO₄ (0,4% v/v) entre os ciclos. Os resultados deste teste encontram-se na Figura 16. Tal como esperado, as lavagens entre os ciclos permitem obter degradações maiores que aquelas obtidas sem lavagem, indicando que a superfície foi regenerada como pretendido. A lavagem ácida permitiu degradações superiores às promovidas pela lavagem com água, uma vez que além de remover os óxidos, poderá também promover a corrosão da superfície metálica, aumentando assim a área superficial e, conseqüentemente, o número de sítios ativos para reação.

Figura 16 -Comparação da eficiência da coluna de leito fixo com fios de cobre, sem lavagem entre os ciclos (■), lavando com água entre ciclos (●) lavando com H₂SO₄ (0,4% v/v) entre ciclos (▲) e [TCP]₀ = (10,2 ± 0,2) mg L⁻¹, [CVZ]₀=16,4 g, configuração *i*; pH livre (4,0 - 6,0)



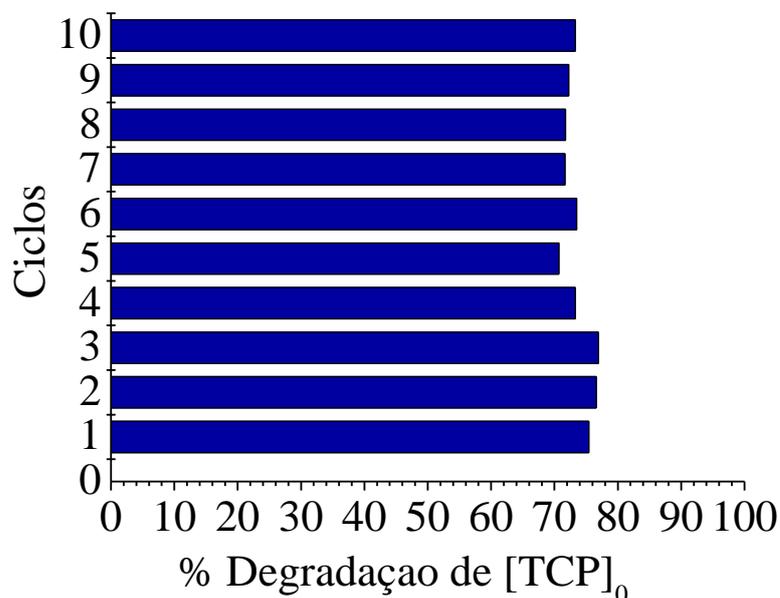
Apesar dos resultados deste estudo permitirem concluir que o ferro apresenta melhor desempenho que o cobre na degradação do TCP, optou-se por prosseguir a pesquisa com os fios de cobre provenientes de cabos elétricos, pelos seguintes motivos:

- O cobre é um metal muito menos explorado que o ferro de valência zero na degradação redutiva de organoclorados, carecendo de estudos mais aprofundados quanto à sua aplicação;
- Já que os fios de cobre provenientes de cabos elétricos usados revelaram um ótimo desempenho na degradação do TCP, pretende-se com a presente pesquisa inferir sobre a possibilidade de aproveitar o cobre existente em sucata eletrônica para o mesmo fim. Com

isso pretende-se dar resposta a múltiplas questões ambientais, dando destinação a um material que antes era considerado lixo, ao mesmo tempo em que se trata uma água contaminada. Além disso, o cobre lixiviado durante o processo pode ser reaproveitado para outras aplicações, uma vez que apresenta elevado valor industrial.

Para verificar a capacidade de reutilizar o mesmo material, foram feitos ensaios por 10 ciclos consecutivos (15 minutos cada ciclo) com o mesmo material (CVZ fio obsoleto) contra soluções novas de TCP, lavando com água entre ciclos (Figura 17). Os resultados mostram que a capacidade de degradação não é significativamente alterada de ciclo para ciclo, uma vez que o mesmo material promoveu sensivelmente a mesma degradação do TCP por dez vezes consecutivas. Este resultado é especialmente interessante de um ponto de vista de aplicação prática do processo em estudo, uma vez que o reaproveitamento do mesmo material para executar várias reações consecutivas traz tanto vantagens econômicas como operacionais.

Figura 17 - Capacidade de reutilização dos fios de cobre usados. $[\text{TCP}]_0 = (10,2 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CVZ}]_0 = 16,4 \text{ g}$, pH livre (4,0 - 6,0), configuração i



Para fins comparativos, evidencia-se no estudo que o sistema em batelada apresenta um desempenho inferior ao sistema em coluna. Isso se deve ao fato do sistema em coluna utilizar uma massa de metal bastante superior à do sistema em batelada, além do contato da solução com o metal ser favorecido no sistema em leito fixo, promovendo assim maiores degradações e conseqüentemente maiores lixiviações. Contudo, o mesmo permite uma reutilização contínua das partículas metálicas, apresentando dessa forma vantagem na aplicação prática do processo. Tal como foi constatado no presente estudo o mesmo material

reductor pode ser reutilizado, pelo menos, por 10 ciclos consecutivos, sem perder significativamente a sua eficiência.

Através da Tabela 7, observa-se que por mais que o sistema em coluna promova uma maior lixiviação do metal empregado, o mesmo apresenta concentrações lixiviadas de cobre inferiores às máxima permitida dos respectivos íons (2 mg L^{-1}) em águas para consumo humano (BRASIL, 2011). Constata-se também, pela Tabela 7, que a lixiviação promovida pelo sistema em batelada foi significativamente inferior à do sistema em coluna, uma vez que a quantidade de metal utilizada foi igualmente inferior, como comentado anteriormente.

Relacionando a concentração de metal lixiviado com a degradação promovida por estes, é possível constatar que os materiais que promoveram uma maior degradação de TCP foram também os mais lixiviados (CVZ fios novos), provando assim que o cobre se oxida para degradar o poluente.

Tabela 7 - Concentração de metais lixiviados nos experimentos realizados em coluna e em batelada.

Metal	Relação sólido – líquido (mg L^{-1})	Concentração de metal lixiviado (mg L^{-1}) ao fim de 150 minutos
CVZ pó (coluna)	$5,6 \times 10^5$	1,221
CVZ pó (batelada)	$1,0 \times 10^3$	0,482
CVZ fio novo (coluna)	$5,6 \times 10^5$	1,823
CVZ fio obsoleto (coluna)	$5,6 \times 10^5$	1,151
FVZ pó (coluna)	$5,6 \times 10^5$	1,623
FVZ pó (batelada)	$1,0 \times 10^3$	0,016
FVZ aço (coluna)	$5,6 \times 10^5$	1,477

3.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Os experimentos em batelada evidenciam que o melhor tipo de agitação é a vertical e que a velocidade de degradação é tanto dependente da concentração de metal quanto de TCP (reação de segunda ordem). Comparando metais com diferentes potenciais de redução, foi possível verificar que o metal com o menor valor é o que apresenta melhor desempenho na degradação do contaminante, característica atribuída ao ferro.

Nos ensaios em coluna constata-se que a configuração i empregando fios de cobre novos é a que revela melhor desempenho de degradação. Contudo, as diferenças de degradações entre os materiais avaliados são pequenas, viabilizando a reutilização de cobre advindo de cabos elétricos obsoletos para o mesmo fim. Vale ressaltar que através das

lavagens entre ciclos foi possível verificar a regeneração dos fios de cobre, o que se revela uma vantagem visando a aplicação prática deste processo.

Verifica-se que, apesar dos processos em coluna proporcionarem maiores lixiviações de metais frente aos em batelada, estas não ultrapassam os valores estipulados, na legislação. Dessa forma, a utilização de fio de cobre de sucata eletrônica se demonstra viável, apresentando uma aplicação prática interessante pelo fato de aliar uma vantagem econômica e ambiental ao processo.

Como tal, o fio de cobre advindo de cabos elétricos obsoletos foi o material selecionado para prosseguir com os demais experimentos.

Capítulo 4

Otimização da degradação redutiva do 2,4,6 - triclorofenol em coluna de leito fixo empacotada com partículas de cobre metálico

4 OTIMIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO REDUTIVA DO 2,4,6 - TRICLOROFENOL EM COLUNA DE LEITO FIXO EMPACOTADA COM COBRE METÁLICO

4.1 INTRODUÇÃO

Como observado no capítulo anterior (Capítulo 3), é possível aplicar fios de cobre provenientes de cabos elétricos obsoletos na degradação redutiva do TCP, sendo este o material escolhido para execução dos próximos experimentos. Tendo em conta a variabilidade que a fonte desses fios poderia trazer aos resultados de degradação do TCP, foi feito um estudo estatístico preliminar através de um planejamento fatorial completo 2^3 , onde se avaliou a influência do lote do cobre, consoante as concentrações de metal e contaminante. Esse tipo de planejamento é interessante, nesse caso, pois inclui todas as possíveis combinações entre os dois níveis dos três fatores estudados (MONTGOMERY, 2001). Uma vez encontrado o melhor lote, foi feito um segundo estudo estatístico para determinar as condições ótimas de reação (maior degradação de TCP no menor espaço de tempo) através de um planejamento composto central, o qual é um dos mais populares dentre os de segunda ordem, devido necessitar de um número mínimo de experimentos para avaliação de fatores em múltiplos níveis (MONTGOMERY, 2001). Para todas as condições testadas, foi também avaliada a toxicidade da solução tratada contra a bactéria luminescente *Vibrio fischeri*, por forma a relacionar a remoção do contaminante à remoção da toxicidade observada. Para as condições ótimas de reação foi ainda feito um ensaio adicional em água da torneira, não só para avaliar a influência de outros constituintes de uma matriz ambiental na degradação do TCP, mas também porque o presente projeto propõe uma tecnologia a ser aplicada em água de abastecimento. Trabalho semelhante foi reportado na literatura, no qual foi observada uma menor redução do As (V) com FVZ em água da torneira, atribuída a uma maior quantidade de matéria orgânica, como também à presença de alguns íons nessa matriz aquosa (BITERNA et al., 2007). Por fim, os intermediários da degradação foram identificados e comparados com os já reportados na literatura como produtos de degradação redutiva do TCP (BASU; WEI, 2000; DORATHI; KANDASAMY, 2012; YAZDANBAKHSH et al., 2018). Com base nos mesmos, foi proposta uma rota/mecanismo de degradação. Vale ressaltar que a literatura não apresenta nenhum trabalho que relacione a degradação, a toxicidade e a análise dos metabólicos formados a partir da redução do TCP. Portanto, o presente trabalho traz uma contribuição inédita para o estado da arte.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Reagentes

Além dos reagentes já mencionados na seção anterior, nesse estudo foram usados fios de cobre provenientes de cabos elétricos obsoletos que foram obtidos a partir de materiais elétricos descartados durante a reforma do semi-industrial (departamento de engenharia química da USP), sendo sua designação subdividida em “lote 1” e “lote 2” de acordo com o local de onde foram coletados. Todos os restantes reagentes são de pureza analítica, sendo todas as soluções preparadas em água Milli-Q (18,2 $\Omega\text{M cm}$), exceto quando se estudou a influência da matriz aquosa, as soluções foram preparadas em água da torneira com as características apresentadas na Tabela 15. Todos os experimentos foram feitos a pH livre (4,0 – 6,0).

4.2.2 Procedimento experimental

Os ensaios foram realizados em uma montagem experimental tal como ilustrada na Figura 18, na qual a coluna ($d = 1,5$ cm e $L = 16$ cm) se encontrava preenchida com pequenos cilindros de fios de cobre ($d = 0,15$ cm e $L_{\text{médio}} = 1,7$ cm) dispostos no centro e esferas de vidro ($d = 1$ mm) ao redor (configuração *i*). Uma solução de 50 mL de TCP (10 mg L⁻¹) foi recirculada pela coluna através de uma bomba peristáltica, a uma vazão constante de 2 mL min⁻¹. Alíquotas de 300 μL foram retidas em tempos determinados, num total de 150 minutos de reação. Para verificar a influência do lote de cobre na degradação do TCP, foi feito um estudo estatístico baseado num planejamento fatorial 2³, variando cada uma das variáveis como descrito na Tabela 8. Para encontrar as condições que permitem degradar mais rápido o TCP em 150 minutos, a variável “lote” foi fixada na que promoveu degradações mais rápidas nos ensaios anteriores, enquanto que as outras duas variáveis foram otimizadas de acordo com um planejamento experimental composto central, tal como descrito na Tabela 9. A Figura 19 mostra como os fios de cobre ficaram dispostos na coluna para cada uma das concentrações de metal testadas. Após identificação das condições ótimas do sistema, estas foram reproduzidas em uma matriz real contaminada artificialmente com TCP (água da torneira).

Figura 18 - Esquema do aparato experimental da coluna de leito fixo com CVZ. (1) frasco schott com solução de TCP; (2) bomba peristáltica; (3) coluna de leito fixo; (4) placas de gelo reciclável.

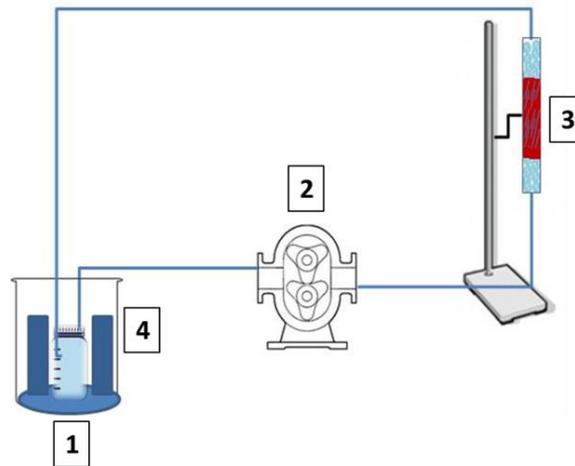
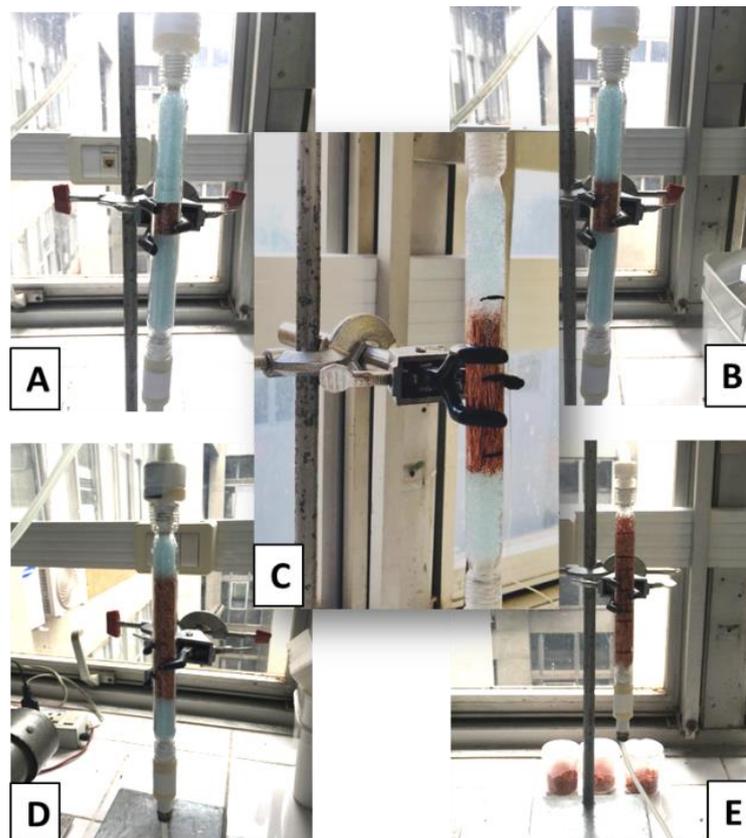


Figura 19 - Concentrações de cobre na coluna de leito fixo com CVZ fio obsoleto. A) 2,2 g CVZ ($L_{metal} = 2$ cm); B) 6,4g de CVZ ($L_{metal} = 4$ cm); C) 16,4g de CVZ ($L_{metal} = 8$ cm); D) 26,4g de CVZ ($L_{metal} = 12$ cm); E) 30,6 g de CVZ ($L_{metal} = 16$ cm)



4.2.3 Métodos Analíticos

As concentrações de TCP foram determinadas através de HPLC, utilizando a metodologia anteriormente descrita na seção 3.2.3.

A concentração de cobre lixiviado no final do processo foi quantificada de acordo com a metodologia descrita na seção 3.2.3.

As áreas superficiais para os diferentes lotes de cobre em estudo foram analisadas como descrito anteriormente no capítulo 3 (seção 3.2.3).

O teor em cobre presente em cada lote foi determinado, de acordo com a metodologia proposta por Skoog e Leary (1994): 1 g de cobre foi adicionado a 20 mL de ácido nítrico concentrado (65% v/v). Essa mistura foi aquecida até à ebulição e completa digestão da amostra. Por fim, a solução de cobre foi diluída em um balão de 1000 mL (Solução A) e 10 mL desta foi novamente diluída em um balão de 100 mL (Solução B). Ao final, a Solução B foi quantificada por espectroscopia de absorção atômica.

A mineralização das amostras (COT) foi monitorada utilizando o equipamento TOC-L *analyzer* (Shimadzu). O COT foi determinado de maneira indireta, através da diferença entre o conteúdo de carbono total da amostra (CT) e o carbono inorgânico (CI).

Os intermediários de reação foram identificados através do equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência acoplado a um espectrômetro de massas híbrido *iontrap* (IT) *time-of-flight* (TOF) da Shimadzu, operado na configuração MS/MS. A amostra foi nebulizada e ionizada à pressão atmosférica, utilizando uma sonda do tipo *electrospray* (ESI), operando em modo positivo. A secagem e nebulização das amostras foram realizadas com nitrogênio gasoso com uma pureza mínima de 99%, sendo a nebulização feita à vazão de $1,5 \text{ L min}^{-1}$ e a secagem a uma pressão de 180 kPa (11 L min^{-1}). A sonda de electropulverização (ESI) operou a 4,5 kV e a temperatura de interface (*CDL –curved dissolution line*) a 200 °C. A fragmentação das moléculas foi realizada por meio de colisão induzida com Argônio (> 99,99%). O equipamento possui uma energia de dissociação induzida por colisão (CID) padrão de 50%.

A toxicidade das soluções foi analisada através de ensaios de toxicidade com a bactéria luminescente *Vibrio fischeri* (Biolum Unwelt), protocolo Microtox[®]. Esse teste é baseado na inibição da luminescência da bactéria marinha antes e depois do contato com a amostra. A cultura da bactéria encontrava-se liofilizada e armazenada a -10 °C. Para realização do ensaio, esta foi reativada com 1mL de uma solução composta por 0,01% de cloreto de sódio, à temperatura de 4°C, a qual foi mantida ao longo do ensaio. Antes de colocar as amostras em contato com a bactéria, o pH teve de ser ajustado entre 6,0 e 8,0 usando soluções de NaOH e

H₂SO₄, para se encontrar dentro do limite de tolerância da bactéria como estabelecido pela NBR 15411-3 (ABNT, 2012). O tempo de contato entre a amostra e a bactéria foi de 30 minutos, sendo a toxicidade expressada em termos da porcentagem (%) de inibição da luminescência. O ensaio foi realizado no modo de *screening*, tal como descrito no Anexo A.

Tanto nas amostras de água da torneira, quanto na análise dos íons Cl⁻, a quantificação dos cátions foi feita através de ICP – OES (modelo 710, Agilent Technologies) e os ânions foram identificados através de cromatografia iônica pelo equipamento Metrohm com o detector de condutividade (850 Professional IC 1) e uma coluna Metrosep A Supp 5-150/4.

4.2.4 Delineamento experimental

4.2.4.1 Fatorial completo (2³)

Um planejamento do tipo fatorial completo (2³) foi aplicado para os dois níveis dos três fatores do experimento [TCP]₀, [CVZ]₀ e lote, sendo representado geometricamente por um cubo (Figura 20). Contudo, um dos fatores é uma variável qualitativa (“lote”), não sendo possível atribuir valores à mesma, impossibilitando assim de se obter um modelo matemático para prever o comportamento do sistema. De qualquer forma, é possível verificar se essa variável possui significância estatística através da análise do diagrama de pareto, ao definir que um tipo de lote é representado pelo valor “-1” e o outro tipo pelo valor “+1”. Quatro pontos centrais foram acrescentados, referentes a duas réplicas do mesmo experimento para cada tipo de lote, de forma a calcular o erro puro. Assim, variaram-se os três fatores de acordo com a Tabela 8.

Figura 20 - Representação geométrica do planejamento fatorial completo 2³.

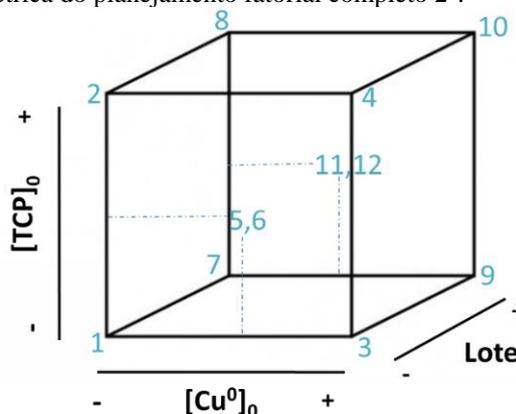


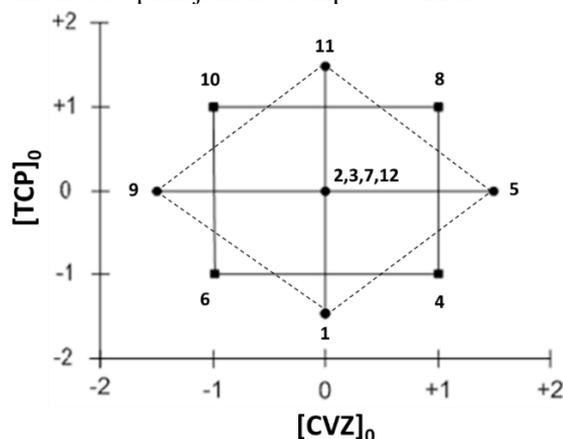
Tabela 8 - Variáveis reais e codificadas do planejamento fatorial 2^3

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis reais		
	X_1	X_2	X_3	[TCP] ₀ (mgL ⁻¹)	[CVZ] ₀ (g)	Lote
1	-1	-1	-1	5	6,4	Lote 1
2	1	-1	-1	15	6,4	Lote 1
3	-1	1	-1	5	26,4	Lote 1
4	1	1	-1	15	26,4	Lote 1
5	0	0	-1	10	16,4	Lote 1
6	0	0	-1	10	16,4	Lote 1
7	-1	-1	1	5	6,4	Lote 2
8	1	-1	1	15	6,4	Lote 2
9	-1	1	1	5	26,4	Lote 2
10	1	1	1	15	26,4	Lote 2
11	0	0	1	10	16,4	Lote 2
12	0	0	1	10	16,4	Lote 2

4.2.4.2 Fatorial completo (2^2) com composto central

Os planejamentos do tipo composto central são experimentos compostos de um ponto central, no qual réplicas são realizadas para a estimativa do erro puro, e de pontos axiais, que serão responsáveis pela determinação dos termos quadráticos. Esses pontos axiais ficam equidistantes do ponto central e são denominados de α , podendo variar de $\alpha = 1$ a $\alpha = \sqrt{k}$, onde k representa o número de fatores. Assim, no presente estudo, como existem dois fatores a serem avaliados com este delineamento ([TCP]₀ e [CVZ]₀), o valor de α utilizado foi de $\alpha = \pm\sqrt{2} = \pm 1,41$. Desta forma, 4 pontos axiais foram adicionados a um desenho fatorial completo 2^2 (ver Figura 21) e ainda foram feitas 4 repetições no ponto central, totalizando 12 experimentos (Tabela 9).

Figura 21 - Representação geométrica do planejamento composto central



A metodologia de superfície de resposta foi utilizada com o intuito de determinar um modelo matemático que possa representar de forma satisfatória a resposta em estudo, em função das variáveis e suas interações. Por se tratar de um modelo quadrático, a inflexão da superfície de resposta será referente ao valor máximo ou mínimo da resposta. Ao empregar essa metodologia, é possível obter um modelo que correlaciona as variáveis, segundo a Equação 18.

$$(\% \text{ degradação } \text{TCP}_{150\text{min}}) = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2 \quad (18)$$

Em que X_1 e X_2 foram escolhidas como as variáveis independentes ($[\text{TCP}]_0$ e $[\text{CVZ}]_0$, respectivamente), ao passo que porcentagem de degradação do TCP ao fim de 150 minutos ($\% \text{ degradação } \text{TCP}_{150\text{min}}$) foi escolhida como variável dependente (resposta).

Tabela 9 - Variáveis reais e codificadas do planejamento composto central

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis reais	
	X_1	X_2	$[\text{TCP}]_0(\text{mgL}^{-1})$	$[\text{CVZ}]_0(\text{g})$
1	-1,41	0	2,9	16,4
2	0	0	10	16,4
3	0	0	10	16,4
4	-1	1	5	26,4
5	0	1,41	10	30,6
6	-1	-1	5	6,4
7	0	0	10	16,4
8	1	1	15	26,4
9	0	-1,41	10	2,2
10	1	-1	15	6,4
11	1,41	0	17,1	16,4
12	0	0	10	16,4

Os resultados experimentais foram analisados através do software Statistica[®] 7.0. Os ensaios foram executados de forma aleatória através da própria ordem randomizada gerada pelo *software*. Um nível de 95% de confiança foi utilizado para a análise de variância (ANOVA).

Segundo Bezerra et al. (2008), a adequação do modelo pode ser determinada em relação à significância da regressão e à falta de ajuste, utilizando-se a distribuição de *Fisher* (teste F).

A significância da regressão é dada pelo quociente entre a média quadrática da regressão (MS_{reg}) e a média quadrática do resíduo (MS_{res}), tendo em consideração os respectivos graus de liberdade associados à regressão e ao resíduo. Assim, o modelo é

estatisticamente significativo se o valor deste quociente (F_{calc}) (Eq.19) for maior que o valor de F tabelado (F_{tab}), indicando que o modelo matemático proposto se encontra bem ajustado aos dados experimentais.

$$\frac{MS_{reg}}{MS_{res}} \cong F_{calc} > F_{tab} \quad \text{modelo estatisticamente significativo} \quad (19)$$

Para determinar se o modelo é preditivo, o quociente entre a média quadrática da falta de ajuste (MS_{faj}) e a média quadrática do erro puro (MS_{ep}) terá de ser inferior ao valor de F_{tab} , referente aos graus de liberdade associados à falta de ajuste e erro puro. Isso mostra que o modelo não evidencia uma falta de ajuste significativa e, portanto, poderá ser utilizado para prever o comportamento do sistema (BEZERRA et al. 2008).

$$\frac{MS_{faj}}{MS_{ep}} \cong F_{calc} < F_{tab} \quad \text{modelo estatisticamente preditivo} \quad (20)$$

Tanto o modelo matemático (Eq. 18), como os valores de MS_{reg} , MS_{res} , MS_{faj} e MS_{ep} foram obtidos através do software Statistica® 7.0.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Por forma a verificar a ocorrência de adsorção do TCP no sistema, inicialmente foram feitos ensaios na ausência de fios de cobre (apenas esferas de vidro), tanto em batelada (apenas esferas), como em coluna (sistema de esferas + mangueiras), tal como mostra a Figura 22. Ao final de 150 minutos, constatou-se adsorção de cerca de 30% de TCP no sistema devido apenas as esferas. Assim, fez-se uma correlação entre TCP adsorvido e a massa de esferas de vidro utilizadas ($\frac{TCP \text{ adsorvido}}{\text{massa de esfera}} = 0,1036$), por forma a poder descontar este valor a cada ensaio de degradação onde a massa de material inerte variou.

Figura 22 - Ensaio controle para observar a adsorção do TCP no sistema



4.3.1 Verificação da influência do lote de cobre na degradação do TCP

No planejamento experimental utilizado para avaliar a influência do lote de cobre na degradação do TCP, foi variado tanto $[CVZ]_0$, como $[TCP]_0$, além do tipo de lote (identificado como “lote 1 “ou “lote 2”), segundo um planejamento fatorial 2^3 , tal como descrito na seção 4.2.4.1. Os resultados deste planejamento experimental encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados do planejamento experimental 2^3

Ensaio	$[TCP]_0$ (mg L ⁻¹)	$[CVZ]_0$ (g)	Lote	% Degradação de TCP _{150 min}
1	5	6,4	Lote 1	40,7
2	15	6,4	Lote 1	20,4
3	5	26,4	Lote 1	78,8
4	15	26,4	Lote 1	67,4
5	10	16,4	Lote 1	56,2
6	10	16,4	Lote 1	58,2
7	5	6,4	Lote 2	61,3
8	15	6,4	Lote 2	44,7
9	5	26,4	Lote 2	79,6
10	15	26,4	Lote 2	62,9
11	10	16,4	Lote 2	70,7
12	10	16,4	Lote 2	71,1

Com o objetivo de verificar quais variáveis apresentam uma influência significativa no sistema em estudo a um nível de 95% de confiança, analisou-se o diagrama de Pareto (Figura 23). Desta forma tem-se que as variáveis $[TCP]_0$ (X_1), $[CVZ]_0$ (X_2), lote de CVZ (X_3) e a interação $[CVZ]_0 \times$ lote ($X_2 \times X_3$) são significativas no domínio experimental estudado. O termo linear relacionado a $[CVZ]_0$ é um valor positivo, o que indica que quanto maior a massa de CVZ no sistema, maior é a porcentagem de degradação do TCP. Esta evidência era esperada, uma vez que quanto mais cobre existir no sistema, maior o número de sítios ativos para as moléculas de TCP adsorverem e serem reduzidas. Tal foi também verificado por Dorathi e Kandasamy (2012), os autores observaram que um aumento da altura da coluna do FVZ de 5 para 20 cm elevou as porcentagens de descloração do TCP, comprovando assim que maiores concentrações do agente redutor favoreceram a degradação desse contaminante. Um comportamento semelhante também foi observado no trabalho de Orth e Gillham (1996), no qual os autores estudaram um sistema em que o tricloroeteno apresentou maiores degradações à medida que a altura da coluna redutiva aumentava.

A concentração de $[TCP]_0$, por sua vez, apresentou um termo linear negativo, indicando que a degradação diminui com o aumento dessa concentração. Esta observação é

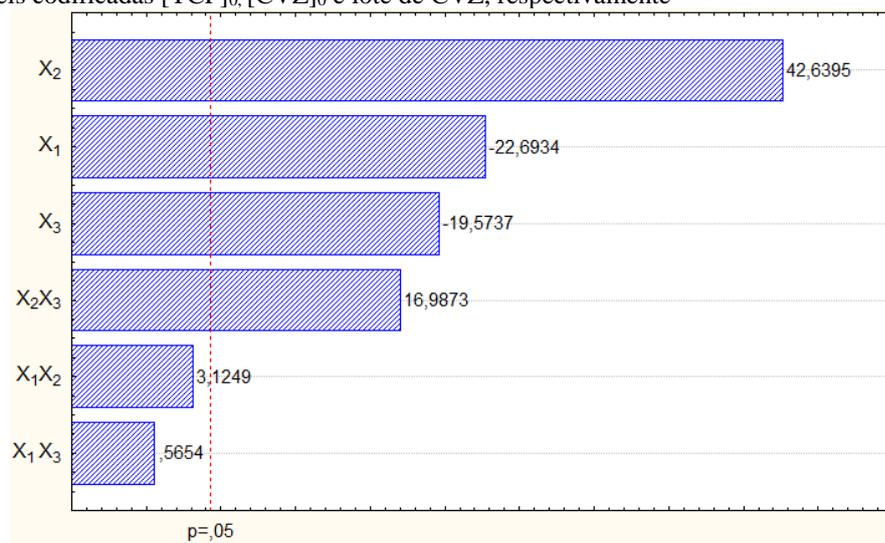
justificada pelo fato de um aumento na concentração de contaminante levar a um aumento na competição pelos sítios ativos do metal, diminuindo, conseqüentemente, a superfície disponível para degradação. Dorathi e Kandasamy (2012) ressaltaram uma dificuldade em degradar o TCP com metais de valência zero para altas concentrações de contaminante, corroborando assim a observação experimental. No caso da variável “lote”, a análise em relação ao sinal do termo linear não pode ser avaliada, uma vez que se trata de uma variável discreta (ou “qualitativa”). Contudo, observa-se que esta é uma variável bastante significativa, o que indica que, dependendo do lote selecionado, a resposta irá variar significativamente. Como se pode observar na Tabela 10, maiores valores de degradação foram sempre obtidos com o lote 2, sob as mesmas condições experimentais (p.e. Ensaio 1 vs. Ensaio 7). Essa interpretação pode ainda ser suportada através da interação $[CVZ]_0 \times$ lote que se mostra significativa, demonstrando que o tipo de lote juntamente com a concentração de metal empregada exerce uma grande influência no sistema estudado. Estes resultados evidenciam que o desempenho do metal vai depender totalmente da sua origem, ou seja, respostas diferentes vão ser produzidas de acordo com os fios elétricos de fontes diferentes. Esta falta de uniformidade pode inviabilizar a aplicação prática do sistema em estudo. No entanto, independentemente da sua origem, maiores concentrações de metal resultam em maiores degradações, o que ultrapassa parcialmente esta desvantagem. Isto é, mesmo utilizando um lote “mais fraco”, o seu desempenho pode ser melhorado ao aumentar a sua concentração.

Com o intuito de justificar as diferenças de reatividade entre os lotes, foram feitas análises de BET e de digestão ácida de cada um deles, com posterior quantificação do metal lixiviado. Através das análises BET, constatou-se que o lote 2 supera o lote 1 em relação a sua área superficial (Tabela 11), o que justifica a sua maior reatividade. A partir do ensaio de digestão ácida verificou-se que cada grama de cobre do “lote 1” lixiviou o correspondente a $711,4 \text{ mg L}^{-1}$ de íons de cobre, ao passo que a mesma massa do “lote 2” lixiviou $735,15 \text{ mg L}^{-1}$ (ver passo a passo do cálculo no Apêndice D). Dessa forma, o “lote 2” apresenta um maior teor em cobre que o “lote 1”, o que também pode estar associado aos melhores resultados obtidos com o mesmo. Posto isto, o lote 2 foi escolhido para dar continuidade aos experimentos de redução de TCP na coluna de leito fixo com CVZ.

Tabela 11 - Análise de BET para os diferentes lotes de cobre

Lote	Área Superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
Lote 1	1,79
Lote 2	2,34

Figura 23 - Diagrama de Pareto para a porcentagem de degradação de TCP com 95% de confiança sendo X_1 , X_2 e X_3 as variáveis codificadas $[TCP]_0$, $[CVZ]_0$ e lote de CVZ, respectivamente



4.3.2 Otimização das condições experimentais do sistema redutivo

Para determinar os valores ótimos das variáveis operacionais, uma vez já selecionado o tipo de lote, foi adotado um planejamento fatorial composto central, tal como explicado na seção 4.2.4.2. A $[TCP]_0$ e $[CVZ]_0$ foram os fatores independentes avaliados e a porcentagem de degradação de TCP em 150 minutos foi a variável dependente. Quatro pontos centrais foram adicionados para determinação da variância do sistema, a qual foi assumida igual para os restantes experimentos. Os resultados deste delineamento encontram-se na Tabela 12.

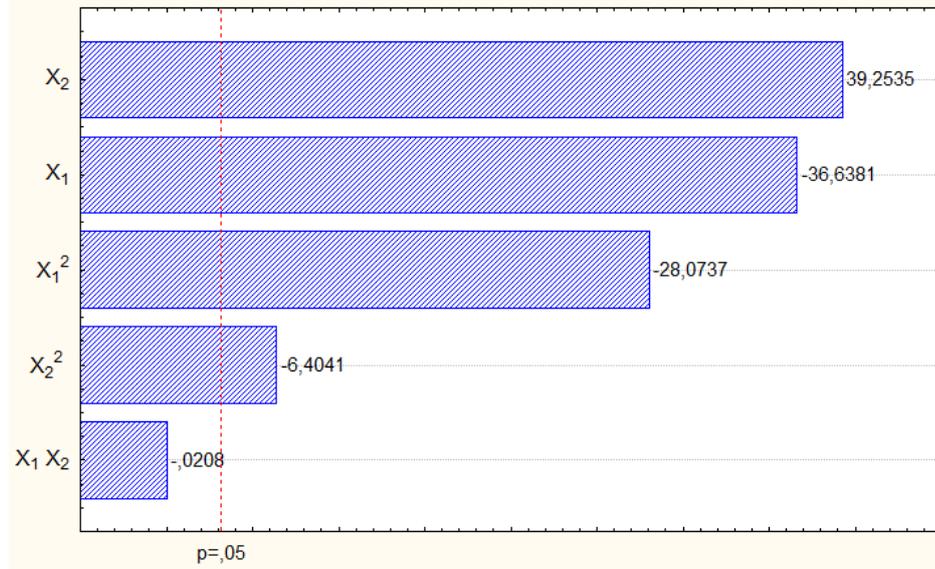
Tabela 12 - Resultados do planejamento experimental composto central

Ensaio	$[TCP]_0$ (mgL ⁻¹)	$[CVZ]_0$ (g)	% Degradação de TCP _{150 min}
1	2,9	16,4	68,9
2	10	16,4	70,8
3	10	16,4	71,1
4	5	26,4	79,6
5	10	30,6	80,1
6	5	6,4	61,3
7	10	16,4	70,7
8	15	26,4	62,9
9	10	2,2	56,9
10	15	6,4	44,7
11	17,1	16,4	46,6
12	10	16,4	72,1

Com a finalidade de determinar as variáveis que apresentam influência significativa no processo a um nível de 95% de confiança, gerou-se o diagrama de Pareto, que é apresentado na Figura 24. Através desse diagrama, constata-se que todos os fatores são significativos, à exceção da interação $[TCP]_0 \times [CVZ]_0$ ($X_1 \times X_2$). O termo linear relacionado à $[CVZ]_0$ é

positivo, o que indica que quanto maior a massa de CVZ no sistema, maiores degradações de TCP serão obtidas, tal como observado no planejamento experimental anterior. Da mesma forma, o termo linear relacionado à $[\text{TCP}]_0$ apresentou um valor negativo, pelo mesmo motivo mencionado anteriormente. Os termos quadráticos destas variáveis também são significativos, o que reforça a dependência da resposta consoante os valores de $[\text{TCP}]_0$ e $[\text{CVZ}]_0$.

Figura 24 -Diagrama de Pareto para a porcentagem de degradação de TCP com 95% de confiança sendo X_1 , X_2 as variáveis codificadas $[\text{TCP}]_0$ e $[\text{CVZ}]_0$, respectivamente



O modelo obtido para calcular a porcentagem de degradação do TCP em 150 minutos em função das variáveis $[\text{TCP}]_0$ e $[\text{CVZ}]_0$ encontra-se na Equação 21. Os termos em negrito representam a média e os parâmetros considerados significativos pela análise de variância. O coeficiente de determinação gerado pelo modelo ($R^2 = 0,9962$) indica que a equação se ajusta de forma bastante satisfatória aos dados experimentais. O mesmo se pôde confirmar pelo teste F, discutido mais adiante.

$$\% \text{ degradação do TCP}_{150 \text{ min}} = \mathbf{71,16} - \mathbf{8,10}X_1 - \mathbf{6,94} X_1^2 + \mathbf{8,68}X_2 - \mathbf{1,58}X_2^2 - 0,01X_1X_2 \quad (21)$$

Uma solução ótima foi apresentada pelo Statistica® 7.0 relativamente aos valores requeridos para obtenção da melhor degradação do TCP ($X_1 = -0,58$ e $X_2 = 2,74$). Aplicando-se a primeira derivada nessa equação do modelo e solucionando o sistema linear das variáveis, foi possível encontrar os mesmos valores de ponto ótimo gerados pelo *software*. Contudo, esse ponto ótimo ($[\text{TCP}]_0 = 7,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{CVZ}]_0 = 43,8 \text{ g}$) apresenta-se fora do domínio de trabalho, uma vez que a quantidade de cobre ultrapassa a capacidade da coluna. Devido a esse

impedimento operacional, não foi realizado um deslocamento dos níveis do planejamento para que os pontos experimentais se enquadrassem dentro da região ótima proposta pelo *software*. Desta forma, o ponto de operação ótimo do sistema foi adotado como 10 mg L⁻¹ de TCP ($X_1 = 0$) e 30,6 g de CVZ ($X_2 = +1,41$), ou seja, o ponto axial (0, + α) do planejamento que proporcionou 80,1 % de degradação do TCP e que se encontra na capacidade máxima da coluna.

Através da Tabela 13 é possível visualizar os valores gerados da análise de variância (ANOVA) e o cálculo do teste F para o sistema em estudo. A partir dos valores de F calculados e F tabelados, de acordo com a metodologia proposta por Bezerra et al. (2008), conclui-se que o modelo é significativo, uma vez que $\frac{F_{calc}}{F_{tab}} = 73,71$, ou seja, $\frac{F_{calc}}{F_{tab}} > 1$, em relação aos valores da regressão e resíduo. Também é possível inferir que o modelo é preditivo, pois $\frac{F_{calc}}{F_{tab}} = 0,38$, ou seja, $\frac{F_{calc}}{F_{tab}} < 1$, em relação aos valores da falta de ajuste e erro puro. Portanto, o teste indica que o modelo apresenta uma significância estatística e bom ajuste aos dados experimentais.

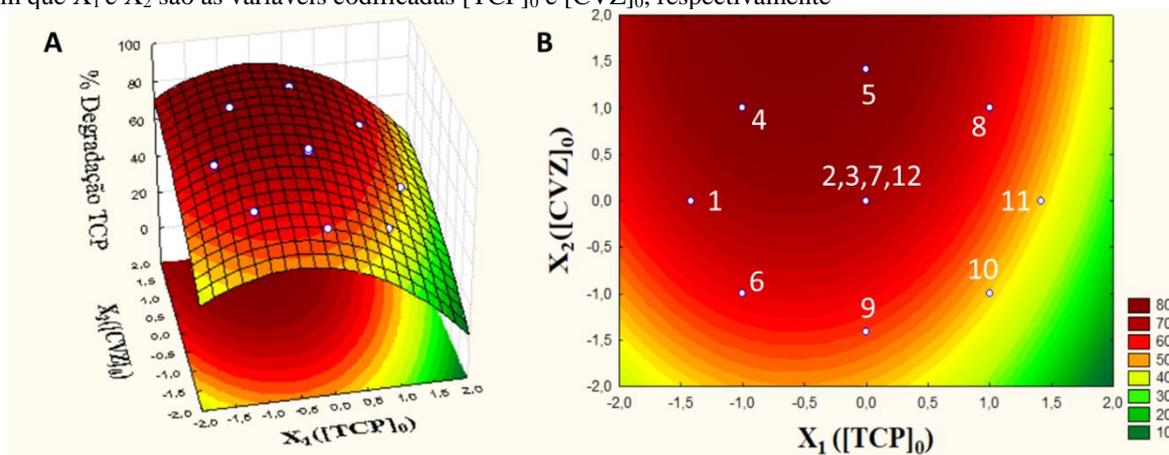
Tabela 13 - ANOVA e Teste F para o planejamento composto central

Fator de variação	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}	F _{calc} /F _{tab}
Regressão	1437,28	5	287,46	323,59	F _{5,6}	73,71
Resíduo	5,33	6	0,89			
Falta de Ajuste	4,16	3	1,39	3,54	F _{3,3}	0,38
Erro puro	1,17	3	0,39			
Total	1442,61	11				

Analisando os gráficos de superfície de resposta e de contorno (Figura 25), observa-se que a tendência da degradação é aumentar à medida que os valores de concentrações de cobre aumentam. Esse comportamento era esperado, uma vez que ao aumentar a massa de metal mais sítios ativos estarão aptos a receber as moléculas de TCP e efetuar a redução, tal como observado na seção anterior. As mesmas conclusões relativas à influência de [TCP]₀ no sistema são aplicáveis nesta seção, uma vez que para valores elevados desta variável a resposta diminuí. Porém, é possível constatar que para valores muito baixos de [CVZ]₀, há declínio significativo da resposta para valores de TCP abaixo de 7,5 mg L⁻¹ ($X_1 < -0,5$), o que contradiz a hipótese supracitada. Dessa forma, um teste nas condições mínimas (2,9 mg L⁻¹ de TCP e 2,2 g CVZ) foi realizado como forma de verificar a confiabilidade do modelo nessa região e um desvio de 0,04% foi obtido entre a predição do modelo e os valores gerados experimentalmente. Portanto, descarta-se a falta de ajuste do modelo, uma vez que o

experimental apresenta valores muito próximos do modelo nessa região. Contudo, uma possível razão para esse declínio pode vir pelo fato dos valores baixos de TCP ($< 10 \text{ mg L}^{-1}$) não apresentarem diferenças muito significativas de degradação, como se pode constatar entre os experimentos 1, 4 e 6 (Tabela 12). Logo, independentemente da $[\text{CVZ}]_0$, provavelmente devido o cobre já se encontrar em excesso face ao TCP nesta região. Dessa forma, o TCP se torna uma variável pouco significativa, o que também justifica o declínio da superfície de resposta para valores muito baixos dessa variável.

Figura 25 - Superfícies de resposta (A) e de contorno (B) para a degradação do TCP após 150 minutos de reação, em que X_1 e X_2 são as variáveis codificadas $[\text{TCP}]_0$ e $[\text{CVZ}]_0$, respectivamente



4.3.3 Análise da capacidade de mineralização do sistema redutivo

Para verificar se ocorreu mineralização do contaminante como resultado da degradação redutiva promovida pelo CVZ, ao fim de cada ensaio foi analisado o teor de carbono orgânico total (COT). No entanto, não foram observadas diferenças significativas entre o COT da amostra inicial e degradada, concluindo assim que os produtos de degradação são compostos orgânicos.

4.3.4 Análise da quantidade de cobre lixiviado

Uma vez que os íons de cobre são considerados extremamente tóxicos, há a necessidade de monitorar a sua presença no efluente gerado pelo processo estudado. Para avaliar a quantidade de cobre lixiviado ao fim de cada ensaio, a amostra final foi analisada por absorção atômica. Tal como se pode observar na Tabela 14, a concentração de cobre lixiviado nos ensaios é inferior a 2 mg L^{-1} , que é o valor máximo permitido na legislação brasileira em água para consumo humano (BRASIL, 2011). Dessa forma, não é necessário nenhum

tratamento à *posteriori* para remoção de cobre, viabilizando assim a aplicação prática do processo em estudo.

Observa-se também uma certa relação entre a quantidade de cobre lixiviado e a % de degradação observada, o que confirma a hipótese de que a oxidação do cobre ocorre aquando da redução do TCP, suportando assim o mecanismo de degradação previsto.

Tabela 14 - Concentração de metais lixiviados no planeamento composto central

Ensaio	% degradação TCP 150 min	[CVZ] lixiviado (mg L ⁻¹)
1	68,99	0,1496
2	70,83	0,5856
3	71,07	0,5587
4	79,57	0,9214
5	80,14	0,5899
6	61,25	0,0064
7	70,68	0,5290
8	62,96	1,1151
9	56,91	0,4826
10	44,67	0,0488
11	46,62	0,0020
12	72,07	0,4340

4.3.5 Identificação dos intermediários

Para visualização de um maior número de produtos de degradação, optou-se por analisar o ensaio onde se observou maior degradação do TCP (ensaio 5). Ao fim do primeiro ciclo foi imediatamente identificado o produto de m/z 186 (Figura 27), que pode ser atribuído ao aduto de potássio tanto do composto 2,4 diclorofenol (B) como a 2,6-dicloro-2,5-ciclohexadien-1-ona (C), qualquer um deles com menos um cloro que o composto-mãe na sua estrutura. Isto indica que a descloração da molécula faz parte do mecanismo de degradação. Dorathi e Kandasamy (2012) também identificaram 2,4 diclorofenol como um dos primeiros produtos de descloração redutiva do TCP. Em seguida foi identificado um composto de m/z 172 (Figura 28), que também foi identificado pelos autores Yazdanbakhsh et al. (2018) como aduto de ácido fórmico do 2-cloro-1-benzoquinona (D). A mesma m/z pode ser atribuída ao composto 2-clorofenol (E), sendo por isso um possível produto de degradação. Desta forma, comprova-se que a degradação vai ocorrendo por descloração sequencial do anel fenólico. Por fim, detectam-se compostos de m/z 191 e 194, cujas massas foram atribuídas aos dímeros dos compostos de massa molecular 95 e 97 g mol⁻¹, respectivamente (Figura 29), tendo em conta a

quebra da molécula no MS/MS. Em busca de compostos com esta massa e estrutura molecular semelhante à dos compostos anteriormente identificados propôs-se 1-hidroxi-2,5-ciclohexadieno (F) (m/z 191) e ciclohexanona (G) ou 1-hidroxi-2-ciclohexeno (H) (m/z 194). Intermediários de estrutura semelhante foram propostos por Yazdanbakhsh et al. (2018) como produtos da degradação reductiva do TCP pelo radical sulfito ($\text{SO}_3^{\bullet-}$). Acredita-se que o composto de m/z 191 seja um produto resultante da subsequente transferência eletrônica entre cobre e fenol, uma vez que o último é um produto comumente identificado neste tipo de reações (BASU; WEI, 2000; DORATHI; KANDASAMY, 2012; YAZDANBAKHSH et al., 2018) mas poderá não ter sido identificado por questões de velocidade de reação. Seguindo esta linha de raciocínio, o produto H seria resultante do mesmo tipo de reação com a molécula F.

Dessa forma, uma rota/mecanismo da etapa reductiva foi proposta como esquematizado na Figura 26.

Figura 26 - Rotas de degradação proposta para redução do TCP utilizando cobre metálico

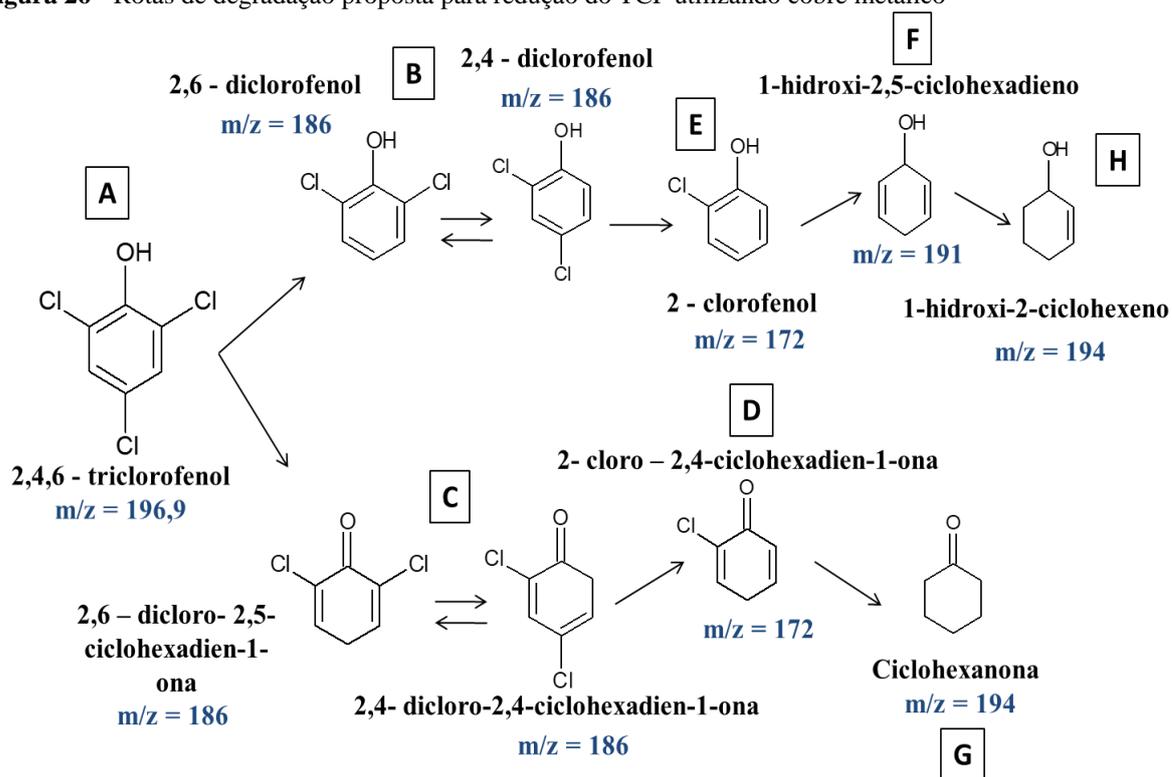


Figura 27- Cromatograma do TCP após 15 minutos de reação com fios de cobre metálico na coluna de leito fixo. **A:** espectro de massas do conjunto de quatro possíveis moléculas (2,6 – diclorofenol, 2,4 – diclorofenol, 2,6 – dicloro- 2,5-ciclohexadien-1-ona, 2,4- dicloro-2,4-ciclohexadien-1-ona, respectivamente)

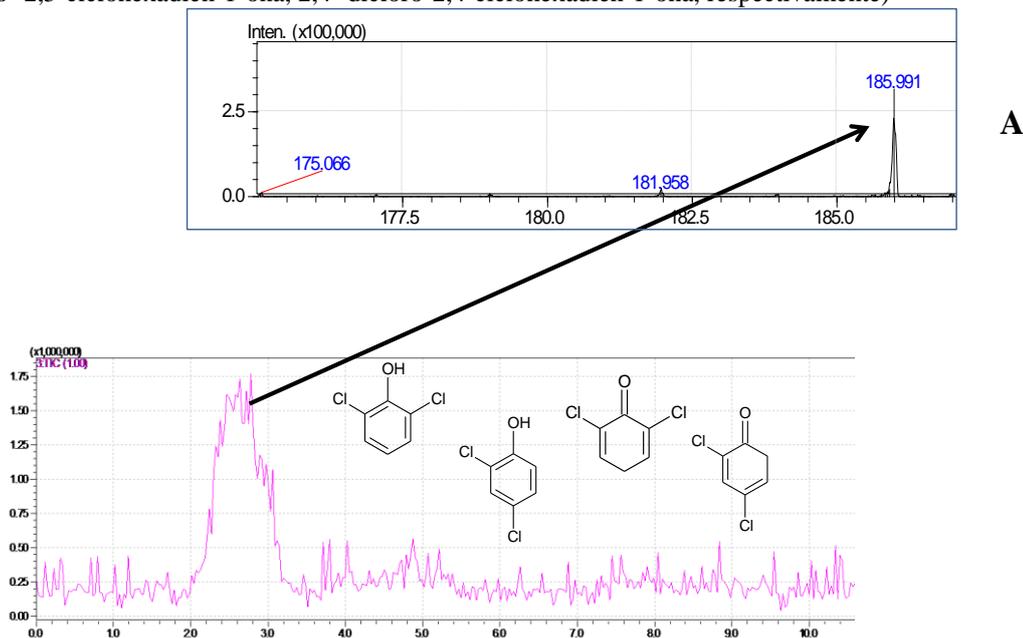


Figura 28 -Cromatograma do TCP após 30 minutos de reação com fios de cobre metálico na coluna de leito fixo. **B:** espectro de massas do conjunto de duas possíveis moléculas (2 – clorofenol e 2- cloro – 2,4-ciclohexadien-1-ona, respectivamente)

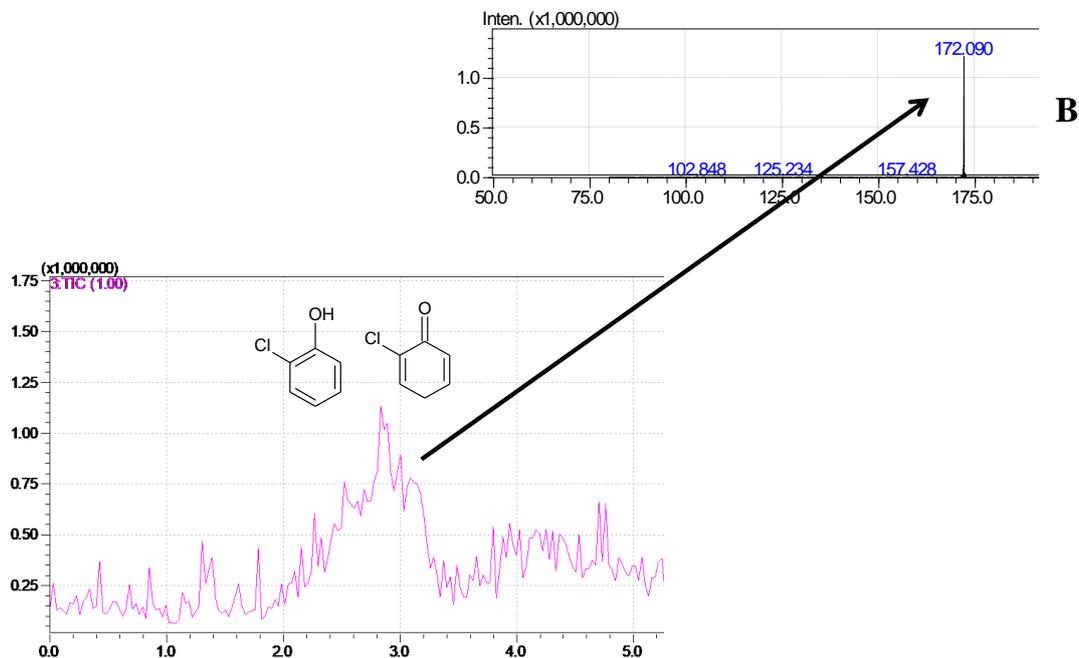
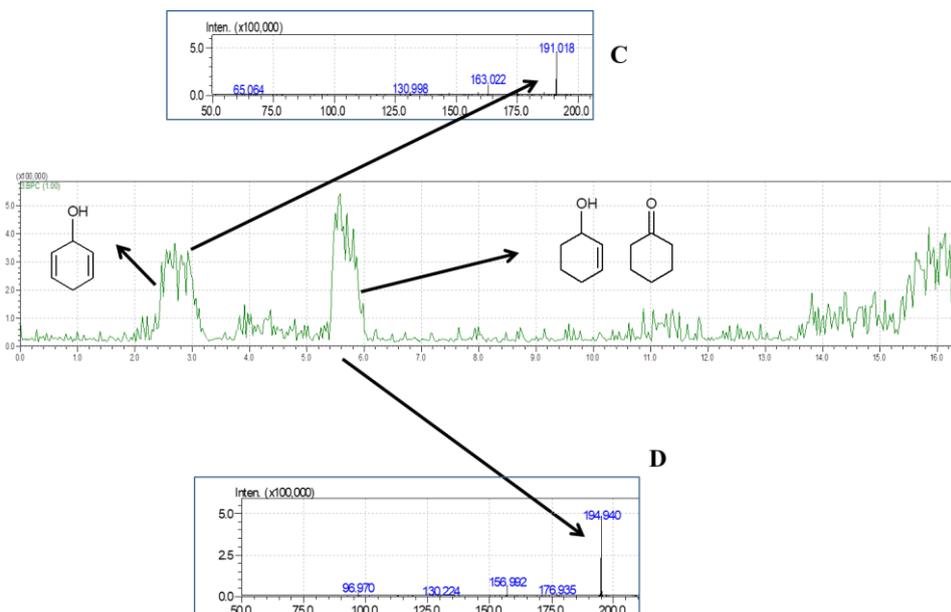


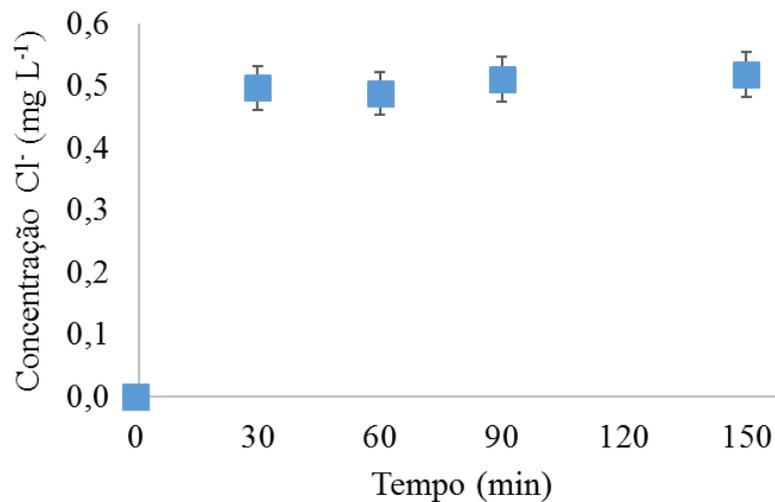
Figura 29 - Cromatograma do TCP após 150 minutos de reação com fios de cobre metálico na coluna de leito fixo. C: espectro de massas de uma possível molécula (1-hidroxi-2,5-ciclohexadieno). D: espectro de massas de duas possíveis moléculas (1-hidroxi-2-ciclohexeno e Ciclohexanona, respectivamente)



4.3.6 Análise do íon cloreto

Como outra forma de avaliar a descloração da molécula devido à redução com CVZ fios obsoletos, a concentração do íon cloreto foi monitorada ao longo dos 150 minutos de reação (ensaio 5, ponto ótimo do planejamento experimental). De acordo com a Figura 30, observa-se que ocorre uma estagnação da concentração de íon cloreto liberado a partir da primeira amostra. Esse fato pode representar que grande parte dos produtos de degradação que possuem cloro em sua estrutura são de difícil descloração. Como a concentração inicial de TCP é 10 mgL^{-1} , sendo cerca de $5,4 \text{ mgL}^{-1}$ a concentração de cloro, observa-se que apenas 10% da molécula foi desclorada, uma vez que a concentração máxima liberada de íon em solução foi de $0,5 \text{ mgL}^{-1}$. Dessa forma, conclui-se que a solução, ao final da redução, deve apresentar cerca de 10% de compostos totalmente desclorados, como os indetificados F, G e H (seção 4.3.5), misturados com os demais produtos de degradação.

Figura 30 - Concentração de íons cloreto ao longo da redução do TCP. $[\text{TCP}]_0 = (10,2 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$; $m_{\text{metal}}=16,4 \text{ g}$; pH livre (4,0 – 6,0)



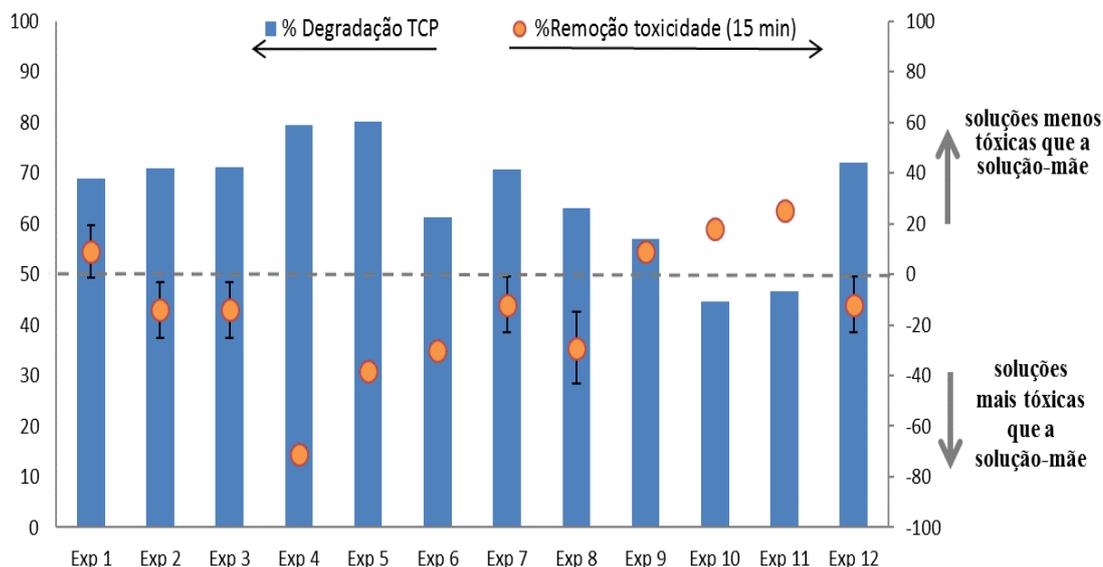
4.3.7 Ensaios de toxicidade

O teste de toxicidade aguda com a bactéria *V. fischeri* foi aplicado para diferentes concentrações estudadas no planejamento composto central. Uma relação entre a porcentagem de degradação do TCP e a porcentagem de remoção de toxicidade é mostrada na Figura 31.

Uma maior degradação não leva necessariamente a soluções menos tóxicas. Na verdade, isto só se verifica no experimento 1, cuja degradação foi de 69 % e gerou soluções cerca de 20% menos tóxicas que a solução inicial. De uma forma geral, é possível concluir que baixas degradações (< 50%) geram soluções menos tóxicas, o que é bastante evidente nos experimentos 10 e 11. Por conseguinte, degradações elevadas geraram soluções mais tóxicas que a solução-mãe, especialmente os experimentos 4 e 5.

Isto pode ser um indicador que os produtos de degradação iniciais são menos tóxicos que os produtos de degradação finais.

Figura 31 - Remoção de toxicidade e % degradação do TCP dos ensaios no planejamento composto central. Exp. 1 = 2,9 mg L⁻¹ e 16,4 g; Exp. 2 = 10 mg L⁻¹ e 16,4 g; Exp. 3 = 10 mg L⁻¹ e 16,4 g; Exp. 4 = 5 mg L⁻¹ e 26,4 g; Exp. 5 = 10 mg L⁻¹ e 30,6 g; Exp. 6 = 5 mg L⁻¹ e 6,4 g; Exp.7= 10 mg L⁻¹ e 16,4 g; Exp.8 = 15 mg L⁻¹ e 26,4 g; Exp.9 = 10 mg L⁻¹ e 2,2 g; Exp.10 = 15 mg L⁻¹ e 6,4 g; Exp.11 = 17,1 mg L⁻¹ e 16,4 g; Exp.12 = 10mg L⁻¹ e 16,4 g.



4.3.8 Ensaio em matriz real

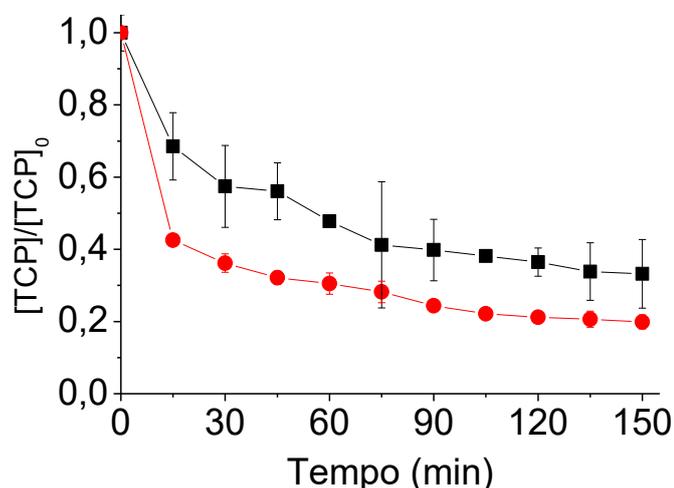
Para verificar a influência da matriz aquosa na redução do TCP, em água da torneira, com as características apresentadas na Tabela 15, um ensaio foi realizado nas mesmas condições que o ponto ótimo encontrado na secção 4.3.2. Escolheu-se este tipo de matriz por se considerar representativo do efluente que este trabalho se propõe a tratar (água destinada a consumo humano, após etapa da desinfecção da ETA).

Tabela 15 - Caracterização da água da torneira

Componente	Concentração (mg L ⁻¹)
Ca ²⁺	5,2
Mg ²⁺	1,1
Na ⁺	2,8
F ⁻	0,78
Cl ⁻	6,6
NO ₃ ⁻	0,68
SO ₄ ²⁻	1,1
Carbono Orgânico Total (COT)	4,3
Carbono Inorgânico (CI)	1,2

Esse ensaio apresentou 66,7 % de degradação do TCP frente aos 80,1% em água Milli-Q (Figura 32). Isso se deve ao fato da água da torneira apresentar um teor de carga orgânica pré-existente à contaminação com TCP, bem como a presença de íons como Ca^+ e Cl^- (Tabela 15). Dessa forma, essas espécies são responsáveis por dificultar as reações mediadas pelos metais de valência zero, competindo ou bloqueando os sítios reativos (GUAN et al., 2015). No experimento realizado em água Milli-Q, o TCP era a única espécie orgânica disponível para reagir com o cobre e por isso a degradação foi mais eficaz nesse caso. Mesmo assim, a aplicação prática do sistema em estudo em água da torneira é válida, uma vez que a diferença entre as duas matrizes não apresentou uma elevada divergência.

Figura 32 - Degradação do TCP em matriz de água real (■) e em matriz sintética (água Milli-Q) (●). $[\text{TCP}]_0 = (11,36 \pm 0,05) \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Cu}^0]_0 = 30,6 \text{ g}$; pH livre (4,0 – 6,0)



4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

O planejamento fatorial completo 2^3 apresentou degradações distintas entre os tipos de lotes de cobre de fontes diferentes, o que foi claramente apresentado no gráfico de pareto e confirmado com a digestão ácida e as análises de BET aplicadas aos metais de diferentes lotes. Contudo, apesar desse inconveniente, acredita-se que a tendência do sistema é promover maiores degradações à medida que a massa de cobre aumenta, independentemente da sua origem. Dessa forma, nos casos em que o lote utilizado apresentar um menor desempenho, isso pode ser melhorado com o aumento da sua concentração. Todavia, recomenda-se um estudo prévio em relação à origem do lote antes da sua aplicação.

De acordo com o planejamento fatorial 2^2 com composto central, é possível inferir que o sistema apresenta melhores valores de degradação à medida que a concentração de cobre

umenta. Contudo, devido ao impedimento operacional, relacionado à altura da coluna, o ponto ótimo escolhido foi o que apresentou uma melhor degradação, ou seja, o ponto axial (0, + α) do planejamento. Dessa forma, o modelo gerado apresentou uma previsão satisfatória dentro do domínio estudado de acordo com os parâmetros estatísticos usados e os testes realizados.

A partir da análise dos intermediários gerados pela redução do TCP, observa-se que a molécula vai sendo desclorada ao longo dos ciclos e que ao final dos 10 ciclos (150 min), o TCP é transformado em uma molécula orgânica não clorada. Com a análise da concentração de íons cloreto em solução, é possível enfatizar esse efeito de descloração da molécula. A análise de COT também suporta esse fato, uma vez que na redução não ocorre a mineralização, sugerindo assim a presença de compostos orgânicos. Portanto, a redução tem um papel apenas de descloração da molécula de TCP.

Os ensaios de toxicidade sugerem que maiores degradações do contaminante geram soluções mais tóxicas para a bactéria *V.fischeri* em relação a solução-mãe, podendo esse fato estar relacionado aos produtos de degradação formados na redução. Contudo, isso não invalida a aplicação prática, uma vez que a redução seria uma etapa pré-oxidativa e espera-se que após a oxidação, ocorra mineralização e os produtos formados sejam menos tóxicos que a solução inicial do contaminante.

No ensaio em água da torneira, observa-se uma degradação (66,7%) inferior quando comparada com a degradação da solução de TCP em água Milli-Q (80,1%), porém não o suficiente para invalidar a aplicação prática do processo.

Capítulo 5
Oxidação do 2,4,6 - triclorofenol e acoplamento do
processo redutivo ao oxidativo

5 OXIDAÇÃO DO 2,4,6 - TRICLOROFENOL E ACOPLAMENTO DO PROCESSO REDUTIVO AO OXIDATIVO

5.1 INTRODUÇÃO

Uma vez encontradas as condições ótimas de redução do TCP com CVZ, pretende-se agora comparar esse resultado às condições ótimas de oxidação com UV/H₂O₂ e verificar se é vantajoso o acoplamento dos dois processos. Na literatura já existem evidências do efeito sinérgico do acoplamento de processos redutivos aos oxidativos na degradação de organoclorados (BARRETO-RODRIGUES et al., 2009; HUANG et al., 2018). Porém, ao que se sabe, tal abordagem ainda não foi estudada para a degradação do TCP. Em relação à aplicação de UV/H₂O₂ na oxidação do TCP, já existem estudos dedicados ao mesmo, porém nenhum avalia a toxicidade das soluções geradas. De forma geral, a degradação desses poluentes está associada à formação de metabólicos que podem ser, algumas vezes, mais tóxicos que a solução inicial. Por isso, a avaliação da toxicidade dessas soluções é tão importante, sendo os organismos mais comuns utilizados para avaliar soluções tratadas por POA os testes padrões com *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri* (RIZZO, 2011).

Nesse contexto, o presente capítulo propõe estudar o acoplamento do POA UV/H₂O₂ à solução previamente reduzida para avaliar se é vantajoso ou não pré-reduzir a molécula, corroborando ou não o que existe referenciado na literatura. Primeiramente foi feita a avaliação da eficiência do processo UV/H₂O₂ na degradação do TCP e da toxicidade das soluções geradas. Posteriormente, experimentos com os processos acoplados foram realizados, bem como foi avaliada a toxicidade dessas soluções. Em ambos os casos, duas matrizes aquosas —água Milli-Q e água da torneira— foram testadas de forma a verificar a sua influência nos processos. Por fim, um experimento em contínuo com acoplamento dos processos foi realizado, como forma de comparar com o acoplamento em separado. Desta forma, o presente estudo pretende dar resposta a várias questões que ainda permanecem por responder, tanto relacionadas à toxicidade das soluções geradas pela oxidação do TCP, quando à eficácia do acoplamento de processos redutivos a oxidativos para a degradação de organoclorados.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Reagentes

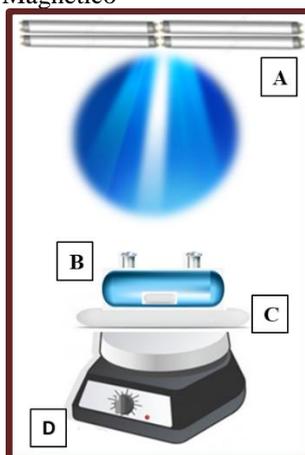
Além dos reagentes já mencionados nas seções anteriores, nesse estudo foi utilizado também peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 35%) adquirido através da Êxodo Científica. O tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 99% de pureza) obtido da Dubon. O metavanadato de amônio (NaVO_3 , 99 % de pureza) adquirido da Fluka Chemika. Todos os demais reagentes são de pureza analítica, sendo as soluções preparadas em água Milli-Q (18.2 $\Omega\text{M cm}$), ou em água de torneira quando do estudo da sua influência, tal como descrito na seção 4.3.8.

5.2.2 Procedimento Experimental

5.2.2.1 Experimentos de fotodegradação

Os experimentos de fotodegradação foram executados em um reator fotoquímico, tal como ilustrado na Figura 33, equipado com 4 lâmpadas germicidas de 8 W (2 lâmpadas Cost Wave G8T5 e 2 Philips TUV G8T5), sendo essa radiação emitida principalmente no comprimento de onda de 254 nm. Um volume de 30 mL de solução contendo 10 mg L^{-1} de TCP (0,0506 mmol L^{-1}) foi irradiado em uma cubeta de quartzo cilíndrica ($L = 100$ mm, $d_i = 19$ mm e $d_e = 22$ mm) fechada (Hellma Analytics®, 120-QS), posicionada à distância de 22 cm das lâmpadas, dentro de uma caixa fechada (protegida da radiação externa), sob constante agitação (barra magnética no interior da cubeta que se encontrava sob a placa de agitação). Nesta configuração, as lâmpadas providenciam 8,33 W m^{-2} , valor obtido através da actinometria do ferrioxalato (BRAUN et al., 1991) (vide Apêndice E). Para evitar o aumento da temperatura da solução por ação da radiação, foi colocada uma placa de gelo reciclável entre a cubeta e o agitador magnético. Todo o volume de solução foi analisado ao fim de 10, 30, 60 e 120 minutos, sendo os experimentos realizados em batelada (um experimento por tempo reacional) e posteriormente repartido para as análises de COT, HPLC e Toxicidade.

Figura 33- Aparato experimental dos ensaios oxidativos. A) Lâmpadas UVC (8W); B) Cubeta de quartzo (30 mL); C) Placa de gelo reciclável; D) Agitador Magnético



O mesmo procedimento experimental foi efetuado na presença de H_2O_2 . Porém, devido à velocidade da reação ser superior na presença de oxidante, entre os tempos de 0 a 4 minutos as soluções foram coletadas de segundo a segundo até 2 minutos e após isso de minuto a minuto até 5 minutos, de forma a permitir acompanhar a cinética da reação. O cálculo da quantidade ideal do agente oxidante foi feito com base na estequiometria da reação (vide cálculo no Apêndice F). Razões molares de 1:0,5 ($0,028 \text{ mmol L}^{-1}$); 1:1,1 ($0,056 \text{ mmol L}^{-1}$); 1:5,5 ($0,278 \text{ mmol L}^{-1}$); 1:11 ($0,557 \text{ mmol L}^{-1}$) e 1:22 ($1,11 \text{ mmol L}^{-1}$) de H_2O_2 foram testadas, sendo estas referentes a 0,05, 0,1, 0,5, 1 e 2 vezes a razão estequiométrica, respectivamente. Na proporção que resultou em maior degradação e mineralização, foi verificada a influência da matriz aquosa. Para tal as soluções foram preparadas em água da torneira (Tabela 15 da seção 4.3.8) ao invés de água Milli-Q. Para melhor compreensão da influência dos íons (Cl^- , HCO_3^- e NO_3^-) na degradação e mineralização do TCP nessa matriz, testes sintéticos com os mesmos foram realizados. Esses experimentos consistiram em adicionar 10 mmol L^{-1} de cada íon em uma solução sintética de TCP e proceder os experimentos de fotodegradação nas mesmas condições anteriormente reportadas.

Com a finalidade de parar a reação no momento da amostragem, 1 mL de solução inibidora de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (1 mol L^{-1}) foi adicionada à solução (DENG et al., 2017). O volume de solução inibidora a adicionar foi calculado através de testes preliminares, onde se testou o volume mínimo a adicionar para sequestrar o máximo de H_2O_2 presente em solução (2 vezes a razão estequiométrica).

Todos os ensaios de fotodegradação foram realizados em duplicata e em pH livre (5,0 -7,0).

5.2.2.2 Ampliação de Escala

Com o intuito de avaliar o comportamento da degradação do TCP em uma maior escala, experimentos de fotodegradação foram realizados em um sistema com volume total de 2L. O mesmo era agitado de forma contínua, recirculando a solução entre um reator de mistura e um reator fotoquímico (batelada recirculada). Os reatores estavam acoplados a um banho termostático que mantinha a temperatura do sistema em 25°C. A fonte de radiação consistia em uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W que providencia 38,99 W m⁻², valor obtido através da actinometria do ferrioxalato (BRAUN et al., 1991) (vide Apêndice E). Dessa forma, uma solução de TCP (10 mg L⁻¹) foi, inicialmente, adicionada ao reator, retirou-se o ponto zero e posteriormente, os pontos de 1 em 1 minuto até a total degradação do poluente. Variações na [H₂O₂]₀ de acordo com a estequiometria da reação foram avaliadas, sendo testadas a concentração estequiométrica (1:11), metade da estequiométrica (1:5,5), 10% da estequiométrica (1:1,1), 10% acima da estequiométrica (1:12,1).

Figura 34 - Sistema fotoquímico para ampliação de escala. 1) Reator de mistura; 2) Lâmpada UVC (250 W); 3) Reator fotoquímico; 4) Banho termostático



5.2.2.3 Acoplamento do processo redutivo ao oxidativo

Para verificar a influência da pré-etape redutiva na remoção do COT, realizaram-se ensaios de fotólise e UV/ H₂O₂ nas soluções que haviam passado anteriormente pelo processo redutivo. O procedimento para a realização dos experimentos foi o mesmo descrito na seção 5.2.2.1.

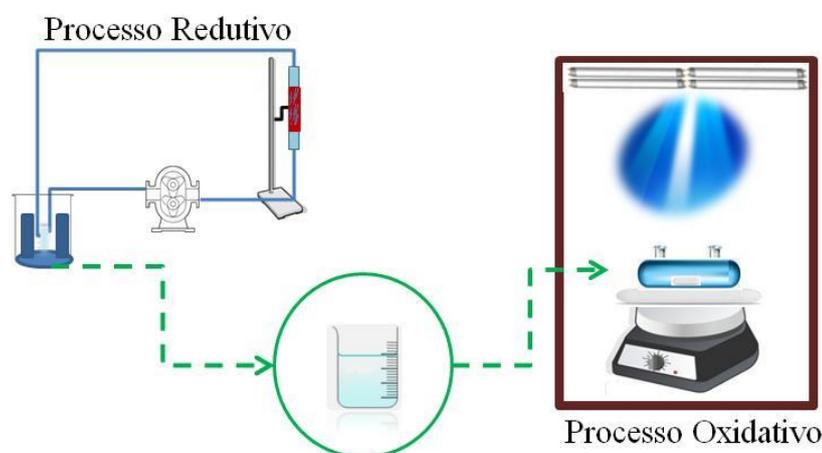
Para avaliar a influência do cobre lixiviado da etapa redutiva, testes com concentrações conhecidas (2 mg L⁻¹) de sais de cobre foram realizados. Dessa forma, os íons de cobre (Cu⁺, Cu²⁺) em solução foram avaliados com e sem a presença da radiação e H₂O₂

nas mesmas condições experimentais usadas nos experimentos de fotodegradação (seção 5.2.2.1).

As soluções advindas do processo redutivo foram preparadas em duas matrizes diferentes: sintética (água Milli-Q) e real (água de torneira).

Um esquema do acoplamento entre o processo redutivo ao oxidativo é mostrado na Figura 35. Dessa forma, a solução passava inicialmente pelo processo redutivo. Em seguida, era totalmente coletada ao final dos 10 ciclos (150 minutos) e, posteriormente, fotodegradada através do sistema oxidativo UV/H₂O₂. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Figura 35- Esquema do acoplamento do processo redutivo com o oxidativo

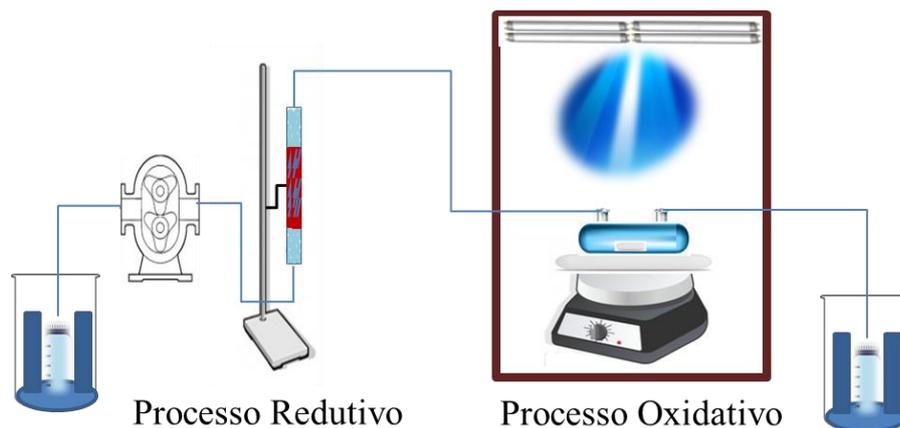


5.2.2.4 Experimentos em contínuo com acoplamento dos processos

Como forma de comparar diferentes sistemas em relação ao acoplamento dos processos, um experimento em contínuo (Figura 36) foi realizado no ponto ótimo encontrado para o acoplamento dos sistemas em separado.

Inicialmente, o sistema foi preenchido até o reator fotoquímico, no qual já se encontrava com 1 mL da concentração ótima de H₂O₂ (0,056 mmolL⁻¹). Após isso, a bomba foi desligada e a solução ficou agitando por 10 minutos. Em seguida, a lâmpada e a bomba foram ligadas e a solução foi sendo coletada a cada 30 segundos até 2 minutos de reação, a cada 1 minuto até 5 minutos de reação e a cada 5 minutos até 30 minutos de reação, momento em que toda a solução do frasco schott inicial (500 mL) passou pelo sistema. As amostras coletadas foram analisadas em HPLC ao longo do tempo e ao final dos 30 minutos uma amostra foi coletada para análise do COT.

Figura 36- Sistema em contínuo com acoplamento dos processos



5.2.3 Métodos Analíticos

As concentrações de TCP dos experimentos realizados em pequena escala (30 mL) foram determinadas através de HPLC, como anteriormente descrito na seção 3.2.3.

As concentrações de TCP dos experimentos realizados em maior escala (2 L) foram determinadas através de HPLC *UltiMate 3000*. A fase móvel consistiu em uma mistura de metanol e ácido acético (1% v/v)(70 MeOH:30 H₂O v/v). Este método apresentou um tempo de retenção para o TCP de 6,26 minutos, um limite de detecção (LD) de 0,9 mg L⁻¹ e de quantificação (LQ) de 2,8 mg L⁻¹ (cálculo feito de acordo com o método utilizado no Apêndice A).

O teor em carbono orgânico total (COT) foi monitorado de acordo com a metodologia descrita na seção 4.2.3.

A determinação da concentração de H₂O₂ ao longo da reação foi feita através da metodologia do metavanadato, descrita por Nogueira et al. (2005). Esse método é baseado na reação do íon metavanadato (VO⁻³) com o H₂O₂ em meio ácido, no qual resulta na formação do cátion peroxovanádio (VO₂³⁺) que apresenta uma coloração vermelho-laranja, permitindo sua detecção em um comprimento de onda de 450 nm. Dessa forma, 9 mL de amostra foram adicionados a 1 mL de uma solução contendo 0,062 mol L⁻¹ de metavanadato de amônio e 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄, em um balão volumétrico de 10 mL. Em seguida, a absorbância aos 450 nm foi lida num espectrofotômetro Varian Cary 50 UV-Vis, utilizando uma cubeta de quartzo (Suprasil®) com 1 cm de caminho óptico. Posteriormente, a conversão de absorbância em concentração de H₂O₂ foi realizada através da Lei de Lambert-Beer (Eq. 22).

$$A = \varepsilon \times c \times l \quad (22)$$

A é absorvância aos 450 nm; ε é a absorvidade molar do íon peroxovanádio ($\varepsilon_{450nm} = 283 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (NOGUEIRA et al., 2005); c é a concentração de substância absorvente no meio (mol L^{-1}); l é o caminho óptico (cm).

Ensaio de toxicidade foram realizados com o micro-organismo *V. fischeri*, como anteriormente descrito na seção 4.2.3 (vide Anexo A).

Os intermediários de reação foram identificados através do equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência acoplado a um espectrômetro de massas, como anteriormente descrito na seção 4.2.3.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com o intuito de verificar a ocorrência de adsorção e/ou hidrólise do TCP no sistema, ensaios na ausência de radiação e de H_2O_2 foram realizados. O contaminante ficou em constante agitação no escuro, durante 120 minutos. Ao fim desse período, não se observou qualquer decaimento da concentração, concluindo que o TCP não adsorve nem hidrolisa durante 120 minutos, descartando assim a hipótese que tais processos possam contribuir para a degradação observada nos ensaios de fotodegradação.

5.3.1 Experimentos de fotodegradação

5.3.1.1 Fotólise UVC

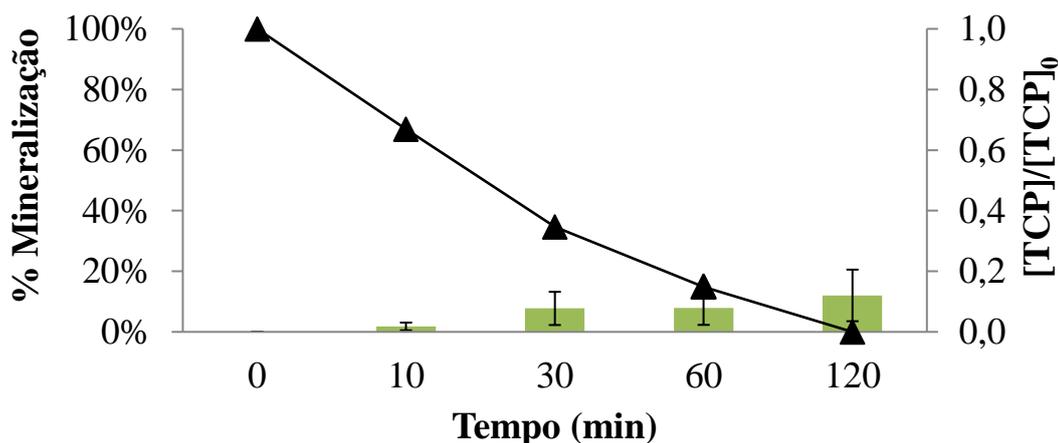
Uma solução de $[\text{TCP}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ foi submetida a radiação UVC, na ausência de qualquer oxidante (experimentos de fotólise), tendo sido analisada não só a sua degradação ($[\text{TCP}]/[\text{TCP}]_0$) mas também a sua mineralização ($1 - [\text{COT}]/[\text{COT}]_0$) e toxicidade (seção 5.3.3.1), para fins de comparação com os demais experimentos.

A partir da Figura 37 é possível observar que a fotólise proporciona degradação do TCP abaixo do limite de detecção do equipamento após 120 minutos, porém não se observa a sua mineralização significativa, o que indica que os produtos de fotólise continuam sendo compostos orgânicos. Resultados semelhantes foram observados por Yazdanbakhsh et al. (2018) que verificaram altos valores de degradação do TCP a 254 nm e atribuíram isso à alta absorvidade desse composto nesse comprimento de onda. Saritha et al. (2009), por sua vez, observaram baixos valores de mineralização de TCP sob radiação UVC, relacionando isso ao fato da fotólise levar à formação de estados eletronicamente excitados de fenóis, onde a molécula de clorofenol sofre transformações intramoleculares e se estabiliza com diferentes

distribuições de elétrons, seguida de decomposição para produtos radicais ou moleculares, sendo estes pouco significativos na remoção da carga orgânica.

Portanto, evidencia-se a necessidade da utilização de um agente oxidante para atingir uma maior mineralização do poluente.

Figura 37 - Resultados da fotólise UVC do TCP em água Milli-Q, referentes à degradação (▲) e mineralização (■). $[\text{TCP}]_0 = (10,6 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$; pH livre (4,0 – 6,0)



5.3.1.2 Fotodegradação promovida por UV/H₂O₂

O processo UV/H₂O₂ foi utilizado como processo oxidativo a ser acoplado ao processo redutivo previamente estudado. Porém, para fins de controle e comparação, o mesmo foi também testado na degradação do TCP, de forma isolada. De forma a encontrar a quantidade de H₂O₂ a adicionar que proporciona degradações e mineralizações mais rápidas, diferentes concentrações de H₂O₂ foram testadas, de acordo com a proporção estequiométrica (vide cálculo no Apêndice F).

De acordo com a Figura 38, observa-se que para todas as concentrações de H₂O₂ testadas, 100% do TCP são degradados ao final de aproximadamente 2 - 4 minutos, ou seja, na presença do agente oxidante a degradação ocorre de forma muito mais rápida que na fotólise. Esse fato pode ser ainda suportado pela diferença nas constantes de degradação (Tabela 16), que na presença de H₂O₂, mesmo na concentração que apresentou a menor velocidade, são cerca de 20 vezes superiores à calculada para a fotólise (cinética de pseudo-primeira ordem, vide Apêndice G). Essa rápida degradação deve-se ao efeito sinérgico entre a fotólise direta e o ataque dos radicais hidroxila gerados pela fotólise da molécula de H₂O₂ sob radiação UVC (Eq.23)(SHEN et al., 1995).



$$\phi_{254} = 0,5 \quad (23)$$

$$\varepsilon_{254 \text{ nm}} \text{H}_2\text{O}_2 = 19 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ (RAJESHWAR; IBANEZ, 1997)}$$

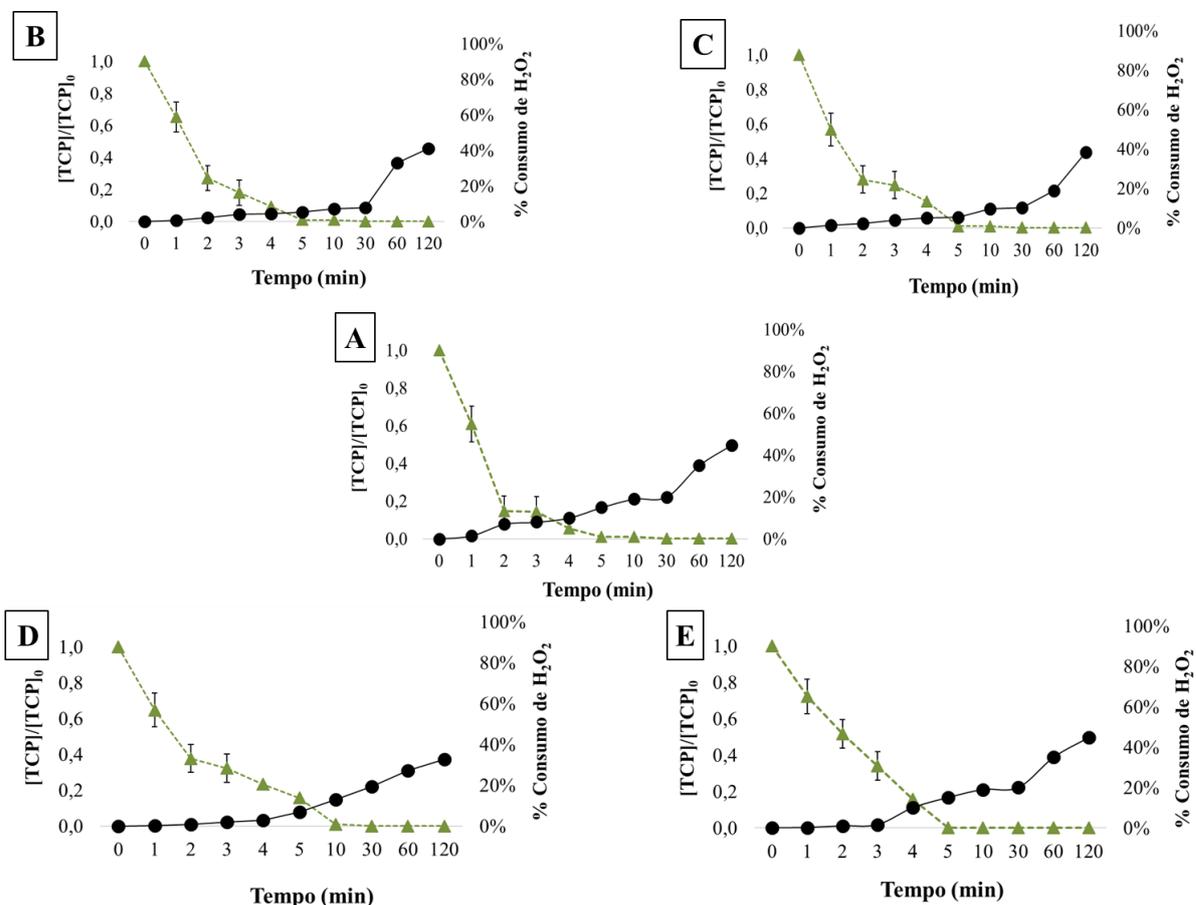
Tabela 16 - Valores de k_{obs} para a cinética de pseudo-primeira ordem nos experimentos de fotólise e fotodegradação promovida por UV/H₂O₂ do TCP

[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} de pseudo-primeira ordem (min ⁻¹)
0 (Fotólise)	0,03
0,028	0,89
0,056	1,4
0,278	1,2
0,557	0,94
1,11	0,59

Observa-se ainda, na Figura 38, que um ótimo de degradação para [H₂O₂]₀ = 0,056 mmol L⁻¹ é alcançado, apresentando também o maior consumo de oxidante dentre as concentrações testadas (Figura 38A). Faz sentido o consumo de H₂O₂ ter sido mais elevado na reação que degradou o TCP mais rápido, uma vez que associado a um consumo elevado do oxidante está associado uma maior geração de •OH e, conseqüentemente, maior degradação. Ao diminuir a concentração de oxidante do ponto ótimo, cinéticas inferiores foram encontradas, devido uma menor formação de radicais hidroxila, sendo estes insuficientes para a degradação do poluente. Por outro lado, ao aumentar a concentração de oxidante do ponto ótimo, observam-se cinéticas mais lentas, indicando que o excesso poderá estar sequestrando os radicais envolvidos na degradação. Tal ponto foi também observado por Saritha et al. (2009), num estudo em que os autores testaram diferentes POA na degradação do TCP e o aumento de [H₂O₂], a partir de um determinado valor, também abrandava a degradação promovida pelo processo UV/H₂O₂. Isto se deve ao fato do H₂O₂ em excesso sequestrar os •OH, levando à geração de HO₂• (Eq.24), que possuem um potencial redox bastante inferior ao •OH (E•OH = 2,8 V; E_{HO₂•} = 1,70 V) (OPPENLANDER, 2003), justificando assim o pior desempenho da reação com o aumento da concentração de H₂O₂. Os radicais HO₂• podem ainda se recombinar e gerar H₂O₂ (Eq.25)(OPPENLANDER, 2003), o que justifica o consumo inferior deste reagente em reações onde foi utilizado em maior concentração (Figuras 38 B,C ,D e E).

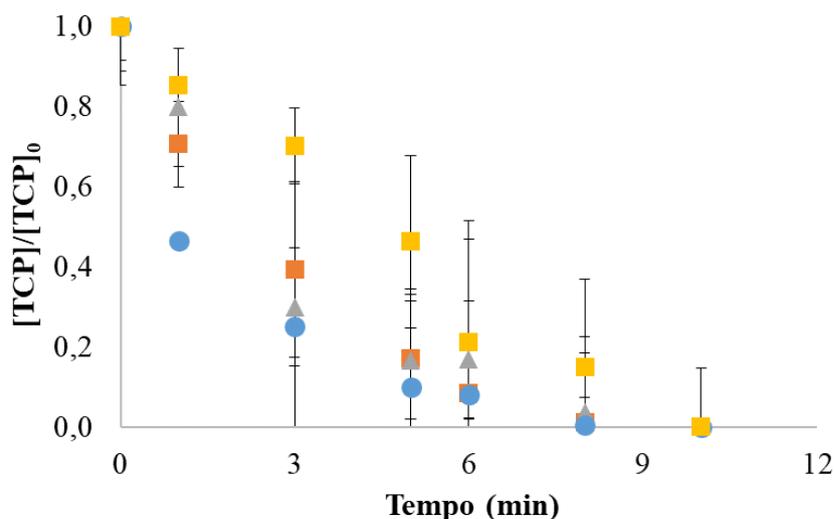


Figura 38 - Resultados da degradação do TCP (\blacktriangle) e % Consumo de H_2O_2 (\bullet) em diferentes concentrações do agente oxidante, promovidos pela fotodegradação UV/ H_2O_2 . A) $[H_2O_2]_0 = 0,056 \text{ mmol L}^{-1}$ ($0,1 \times$ proporção estequiométrica); B) $[H_2O_2]_0 = 0,278 \text{ mmol L}^{-1}$ ($0,5 \times$ proporção estequiométrica); C) $[H_2O_2]_0 = 0,557 \text{ mmol L}^{-1}$ ($1 \times$ proporção estequiométrica); D) $[H_2O_2]_0 = 1,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ($2 \times$ proporção estequiométrica); E) $[H_2O_2]_0 = 0,028 \text{ mmol L}^{-1}$ ($0,05 \times$ proporção estequiométrica); $[TCP]_0 = (10,3 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$; pH livre ($5,0 - 7,0$)



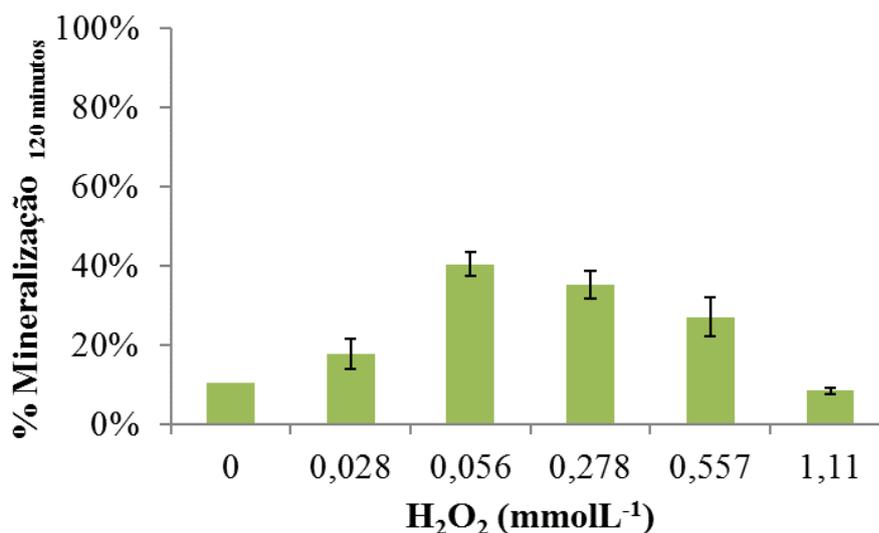
De acordo com a Figura 39 é possível observar que o aumento de escala (2L) apresenta um comportamento semelhante aos experimentos realizados em menor escala (30 mL) (Figura 38) no que diz respeito ao perfil de degradação do TCP. Destaca-se que com essa ampliação, a degradação do TCP foi também favorecida para uma concentração de H_2O_2 de 10% ($[H_2O_2]_0 = 0,056 \text{ mmol L}^{-1}$ ($0,1 \times$ proporção estequiométrica)) calculada com base na estequiometria da reação. Portanto, pode-se determinar o ótimo de 10% de H_2O_2 para ambas as escalas. Esse fato é muito interessante no quesito de aplicação prática do processo, uma vez que ampliação da escala não apresentou variações em relação à concentração ótima do agente oxidante estudado.

Figura 39 - Resultados da degradação do TCP com ampliação de escala. (●) 1:1,1; (▲) 1:5,5; (■) 1:11; (■) 1:12,1. $[\text{TCP}]_0 = (10,6 \pm 0,1) \text{ mg L}^{-1}$; pH livre (5,0 – 7,0)



Por meio da Figura 40, é possível verificar que a menor concentração de H_2O_2 testada (menor escala) foi a que promoveu maior mineralização do sistema. Tal é coerente com o resultado de degradação (Figura 38), uma vez que também foi à concentração que promoveu o decaimento mais rápido. Portanto, valores ótimos de mineralização foram encontrados para a proporção molar de 1:1,1 ($0,056 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , $0,1 \times$ estequiométrico).

Figura 40 - Mineralização após 120 minutos para diferentes concentrações de H_2O_2 , promovida pela fotodegradação UV/ H_2O_2 . $[\text{TCP}]_0 = (10,24 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$; pH livre (5,0 – 7,0).



5.3.1.3 Fotodegradação promovida por UV/H₂O₂ em matriz real

Ensaio de fotodegradação por UV/H₂O₂ foram realizados em uma matriz real (água de torneira) no ponto ótimo encontrado de concentração do agente oxidante ($[H_2O_2]_0 = 0,056 \text{ mmol L}^{-1}$ ($0,1 \times$ proporção estequiométrica)).

De acordo com a Figura 42, uma velocidade de degradação duas vezes inferior em água de torneira ($k_{obs} = 0,71$, vide Apêndice G) foi obtida em relação à observada em água Milli-Q ($k_{obs} = 1,45$, Figura 38A), na mesma concentração de oxidante e mesmas condições experimentais. Contudo, foi observado um consumo de H₂O₂ semelhante nessas degradações, portanto é esperada uma igual geração de $\bullet OH$. A menor degradação pode ser justificada devido à água da torneira já apresentar um teor de carbono orgânico total (COT = 4,26 mg L⁻¹) anterior à contaminação com TCP, apresentando assim uma maior presença de moléculas orgânicas para competir pelos radicais $\bullet OH$. Como também, pelo fato dessa água apresentar íons, como Cl⁻, que sequestram os radicais $\bullet OH$ ($k_{\bullet OH/Cl^-} = 4,3 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), reduzindo assim a sua disponibilidade para a oxidação do poluente (OPPENLANDER, 2003). Esse fato foi confirmado com o experimento realizado na presença de 10 mmolL⁻¹ de Cl⁻, HCO₃⁻ e NO₃⁻ em solução, no qual esses íons dificultaram a degradação do TCP, sendo isso mais pronunciado para o HCO₃⁻ (Figura 41). Não foram observadas mineralizações significativas em relação a solução com adição de íons (matriz da água de torneira), evidenciando assim que a presença de tais íons inorgânicos também contribui para o sequestro dos radicais hidroxila.

Figura 41 - Influência dos íons na degradação do TCP. (●) $[HCO_3^-]_0 = 10 \text{ mmolL}^{-1}$; (●) $[NO_3^-]_0 = 10 \text{ mmolL}^{-1}$; (●) $[Cl^-]_0 = 10 \text{ mmolL}^{-1}$; (■) sem adição de íons; $[H_2O_2]_0 = 0,056 \text{ mmol L}^{-1}$; $[TCP]_0 = (10,6 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$; pH livre (5,0 – 7,0)

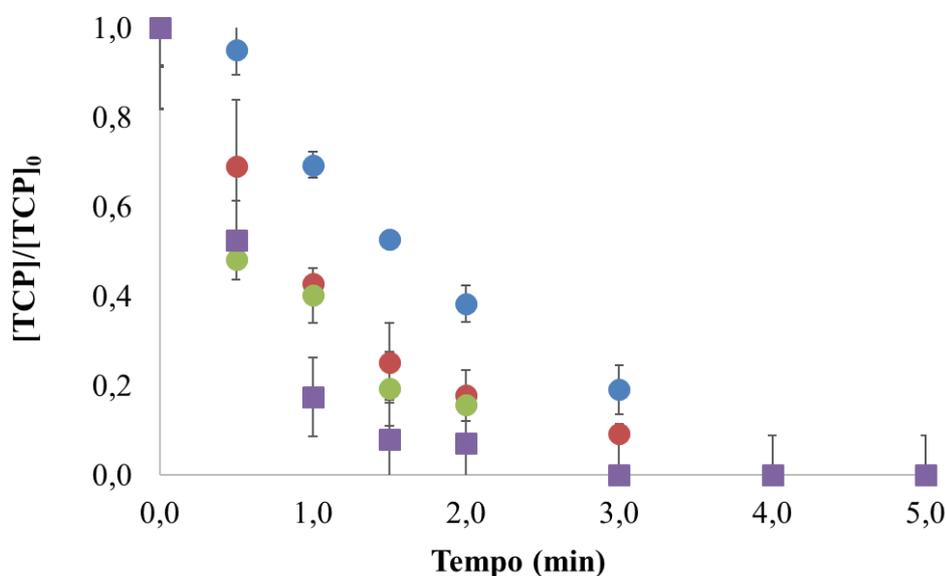
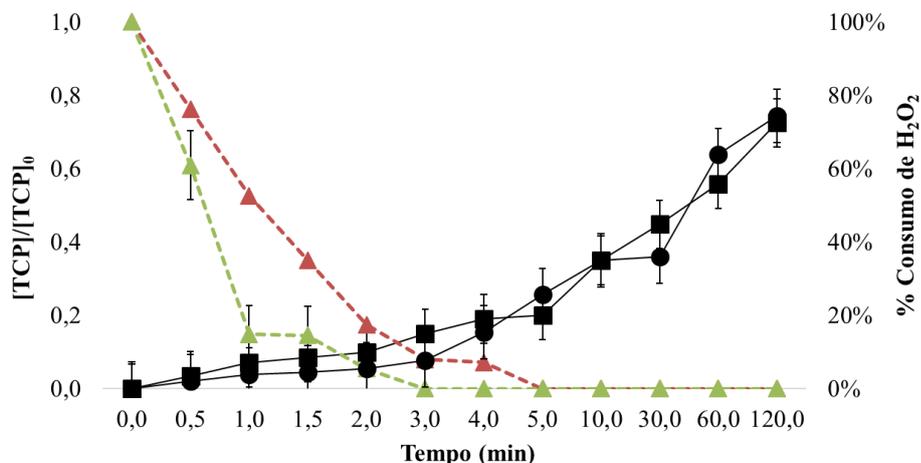


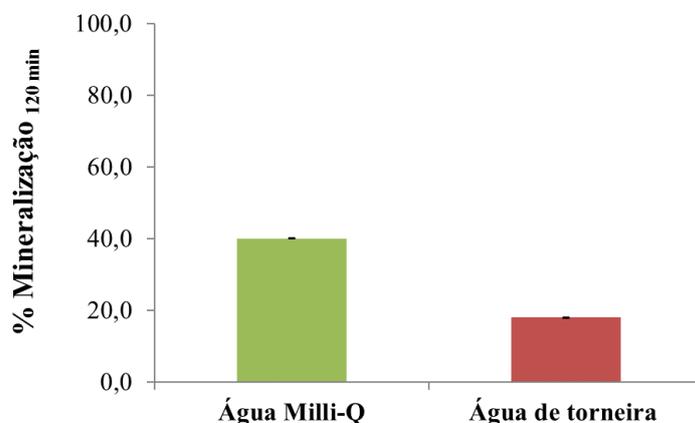
Figura 42 - Resultados da degradação do TCP e % Consumo de H₂O₂ promovidos por UV/H₂O₂, referentes a água de torneira (▲ escala da direita; ■ escalada da esquerda) e água Milli-Q (▲, escala da direita; ● escala da esquerda) [H₂O₂]₀ = 0,056 mmol L⁻¹; [TCP]₀ = (10,6 ± 0,2) mg L⁻¹; pH livre (5,0 -7,0)



A partir da Figura 43, é possível observar que a mineralização do TCP foi cerca de 18% em água de torneira. Essa mineralização relativamente baixa quando comparada aos 40% observados em água Milli-Q, pode também ser atribuída ao mesmo fator que causou a baixa degradação do TCP. Portanto, uma vez que existem mais espécies, além do TCP, para reagir com radicais •OH, haverá uma maior dificuldade do contaminante em ser mineralizado.

Logo, utilizando apenas a fotodegradação UV/H₂O₂ para tratamento de uma solução de TCP em matriz real é possível observar uma degradação completa do TCP em aproximadamente 4 minutos, porém para se conseguir uma mineralização mais pronunciada, é necessário um tempo de reação maior que 120 minutos.

Figura 43 - Resultados da mineralização do TCP promovida por fotodegradação UV/H₂O₂ em 120 minutos de reação, referentes à água Milli-Q (■) e água de torneira (■). [TCP]₀ = (10,6 ± 0,2) mg L⁻¹; pH livre (5,0 – 7,0)



5.3.2 Acoplamento do processo redutivo ao oxidativo

5.3.2.1 Fotólise UVC de soluções previamente reduzidas, em matriz sintética e matriz real

Na Figura 44 são mostrados os valores da remoção de carga orgânica promovida pela fotólise do TCP, em soluções previamente reduzidas (água Milli-Q e água de torneira, respectivamente). Como é possível constatar, a fotólise nas soluções previamente reduzidas por CVZ promove uma pequena mineralização do TCP, embora este resultado seja mais notório em água Milli-Q (19,3 %) do que em água de torneira (12,7 %). Ao comparar uma solução fotolisada com e sem a pré-etapa redutiva em uma mesma matriz aquosa (água Milli-Q) (Figura 45), observa-se uma maior mineralização na fotólise das soluções previamente reduzidas (19,3 %) frente as que não tiveram esse pré-tratamento (4,5 %). Uma hipótese para justificar esse fato pode estar associada aos produtos formados, nas soluções reduzidas (produtos de degradação com estrutura semelhante ao fenol, ver Figura 29), quando irradiados, se transformarem em ácidos, CO₂ e água. Chun et al. (2000) estudaram a fotólise direta do fenol e verificaram a sua mineralização através deste processo, sendo esta uma possibilidade que explica os resultados. Outra hipótese consiste nos intermediários de redução, quando excitados, transferirem elétrons para o oxigênio do meio e esse oxigênio excitado (singlete) promover a oxidação. Fato semelhante foi observado por Peixoto (2013), o qual reportou uma ligeira mineralização do pesticida amicarbazona por fotólise direta UVC e comprovou que isso se dava devido a oxidação promovida pelo ¹O₂ gerado *in situ* pela transferência eletrônica entre amicarbazona excitada e oxigênio no estado fundamental (triplete, ³O₂).

Figura 44 - Resultados da mineralização promovida pela fotólise UVC em 120 minutos de reação, referentes à soluções anteriormente reduzidas. Água Milli-Q (■); Água de torneira (■). [TCP]₀ = (10,2 ± 0,2) mg L⁻¹; pH livre (5,0 – 7,0)

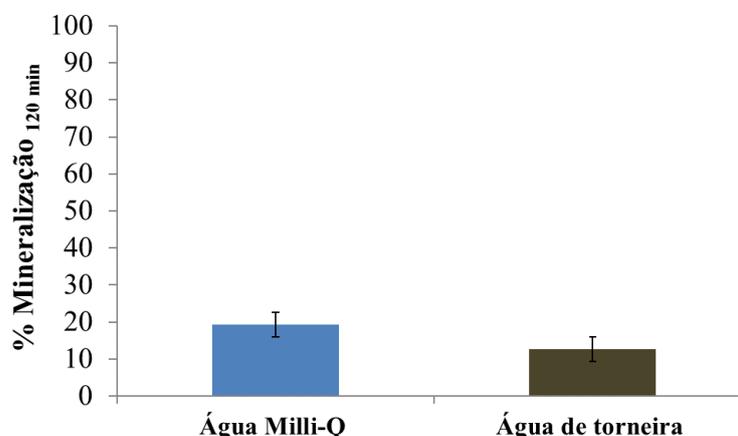
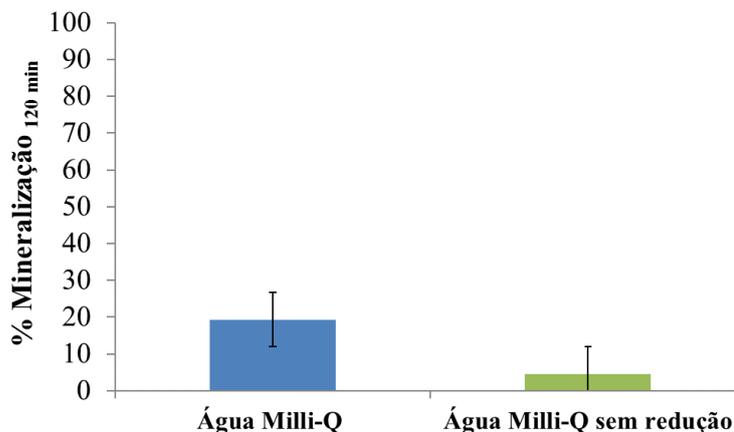


Figura 45 - Resultados da mineralização promovida pela fotólise UVC em 120 minutos de reação, referentes à água Milli-Q reduzida (■) e água Milli-Q sem redução (■). $[TCP]_0 = (10,2 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$; pH livre (5,0 – 7,0)



5.3.2.2 Acoplamento do processo UV/H₂O₂ às soluções previamente reduzidas, em matriz sintética e matriz real

Observa-se que a adição do agente oxidante praticamente dobrou a mineralização do poluente das soluções previamente reduzidas (52% em água Milli-Q e 25% em água de torneira) (Figura 46 e 47) quando comparadas com essas mesmas soluções apenas fotolisadas (19,3% água Milli-Q e 12,7 % em água da torneira) (Figura 44) , mostrando-se eficaz a utilização do mesmo.

Por meio da Figura 46 é possível constatar uma maior mineralização de uma solução previamente reduzida (52 % mineralizada) frente a uma apenas oxidada (40 % mineralizada), tendo sido ambas preparadas em água Milli-Q com uma mesma concentração de H₂O₂ adicionada (0,056 mmol L⁻¹). Observa-se, nessas soluções, um consumo semelhante do oxidante à medida que ocorre a mineralização do poluente, havendo, por isso, uma igual produção de radicais $\bullet\text{OH}$ nos dois casos. Porém, isso não representa uma igual mineralização, tal como se pode observar na Figura 46. A maior mineralização na solução que se encontra previamente reduzida pode ser justificada pela sinergia entre a fotólise, que já proporciona uma certa mineralização (seção 5.3.3.1), e a oxidação promovida pelos radicais $\bullet\text{OH}$. Outro fator que poderá contribuir é o fato dos íons de cobre lixiviados na etapa de redução, apesar de em baixa concentração, estarem ativando paralelamente o oxidante H₂O₂, levando a um incremento dos radicais disponíveis para reação (HUANG et al., 2018) (Eqs. 13 e 14). Como observado nos experimentos controle (Figura 49), esse fato pode ser confirmado no sistema em estudo, pois maiores decaimentos foram observados nos ensaios que continham os íons de cobre e o H₂O₂. Destaca-se que esse fator é mais pronunciado para o íon Cu⁺, uma vez que a reação desse íon com o H₂O₂ apresenta uma maior constante cinética

(HUANG et al., 2018). Um outro aspecto interessante para ser observado é o fato dos íons de cobre na presença da radiação apresentarem uma certa degradação do TCP. Logo, confirma-se que outras rotas de degradação do poluente, além da oxidação por radicais hidroxila, acontecem.

Uma tendência semelhante à observada nas soluções em água Milli-Q, referente a mineralização do composto, é constatada em uma matriz real (água da torneira) (Figura 47). Dessa forma, maiores mineralizações foram obtidas para soluções previamente reduzidas (25 % mineralizada) em relação às soluções apenas foto-oxidadas por UV/H₂O₂ (14% mineralizada) nessa matriz aquosa, usando a mesma concentração de oxidante (0,056 mmol L⁻¹). Logo, a explicação desse fato é a mesma reportada nos ensaios realizados em água Milli-Q com e sem acoplamento dos processos (Figura 46).

Ao comparar as matrizes aquosas, nota-se que uma maior mineralização é promovida em água Milli-Q em relação à água da torneira nas soluções previamente reduzidas (Figura 47). Isto acontece porque a água da torneira já contém uma pequena quantidade de matéria orgânica e íons inorgânicos que competem pelos radicais responsáveis pelo processo de mineralização, levando a que os resultados de remoção de COT nesta matriz sejam inferiores, tal como já observado na seção 5.3.1.3.

Figura 46 - Resultados de mineralização e % consumo de H₂O₂ de soluções preparadas em água Milli-Q com e sem pré-redução, por ação do POA UV/H₂O₂, referentes a COT (previamente reduzida (■) e sem redução (■)) e % Consumo de H₂O₂ (previamente reduzida (▲) e sem redução (■)); [H₂O₂] = 0,056 mmol L⁻¹ (0,1× estequiométrico); [TCP]₀ = (10,2 ± 0,2) mg L⁻¹; pH livre (5,0 – 7,0)

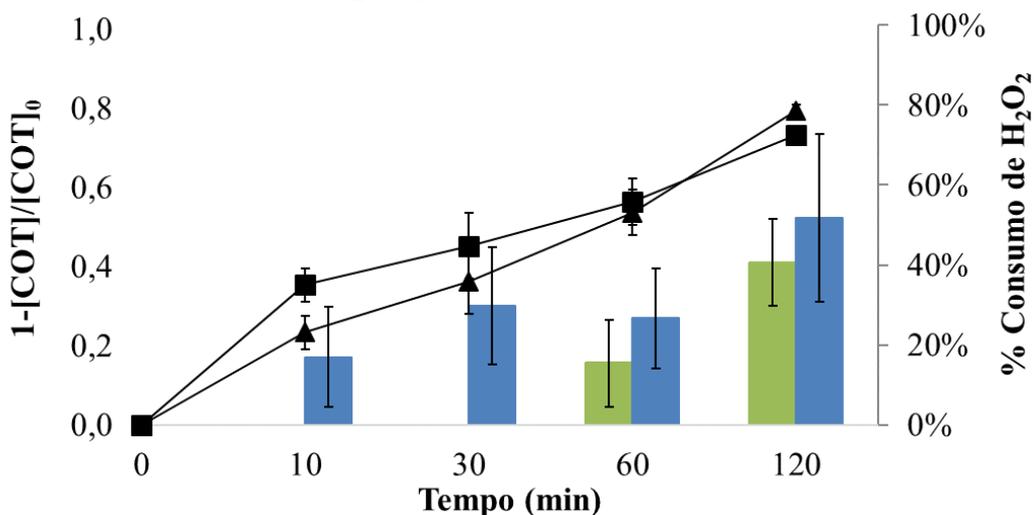


Figura 47 – Resultados de mineralização e % consumo de H₂O₂ de soluções preparadas em água da torneira com e sem pré- redução, por ação do POA UV/H₂O₂, referentes a COT (sem redução (■) e previamente reduzida (▲)) e % Consumo de H₂O₂ (sem redução (■) e previamente reduzida(▲)); [H₂O₂] = 0,056 mmol L⁻¹ (0,1 × estequiométrico); [TCP]₀ = (11,0 ± 0,2) mg L⁻¹; pH livre (5,0 - 7,0)

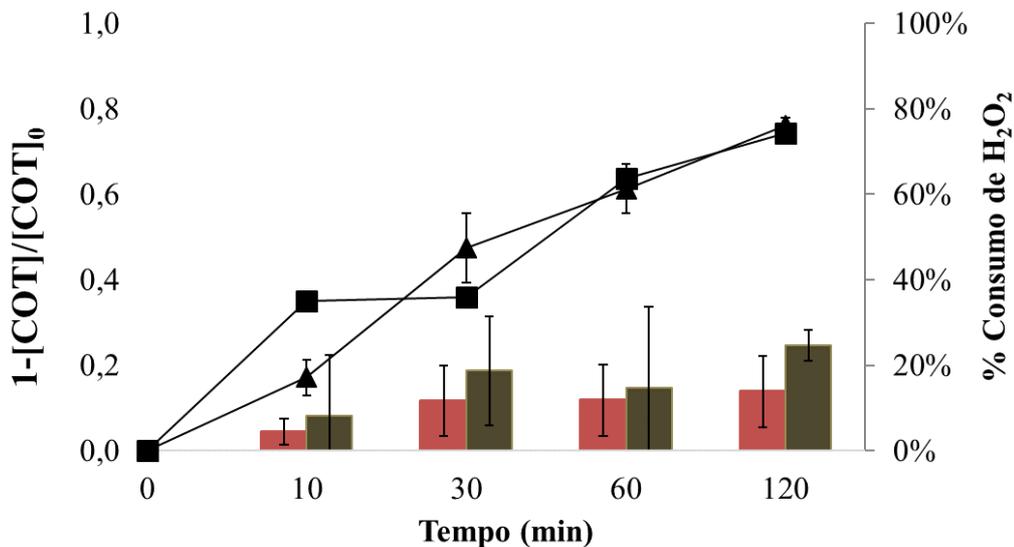


Figura 48- Resultados mineralização e % consumo de H₂O₂ de soluções previamente reduzidas, por ação do POA UV/H₂O₂, referentes a COT (água Milli-Q (■) e água de torneira (▲)) e % Consumo de H₂O₂ (água Milli-Q (●) e água da torneira (▲)); [H₂O₂] = 0,056 mmol L⁻¹ (0,1 × estequiométrico); [TCP]₀ = (10,9 ± 0,2) mg L⁻¹; pH livre (5,0 -7,0)

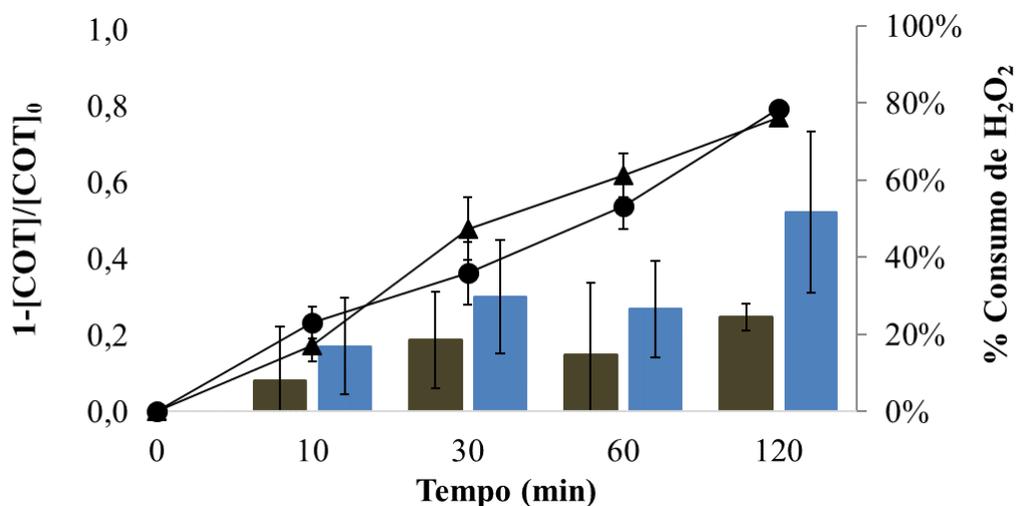
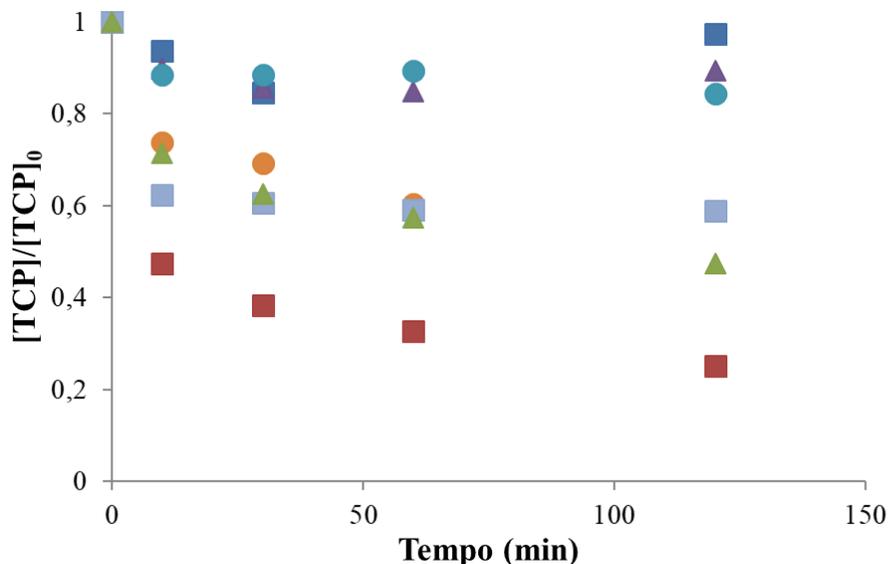


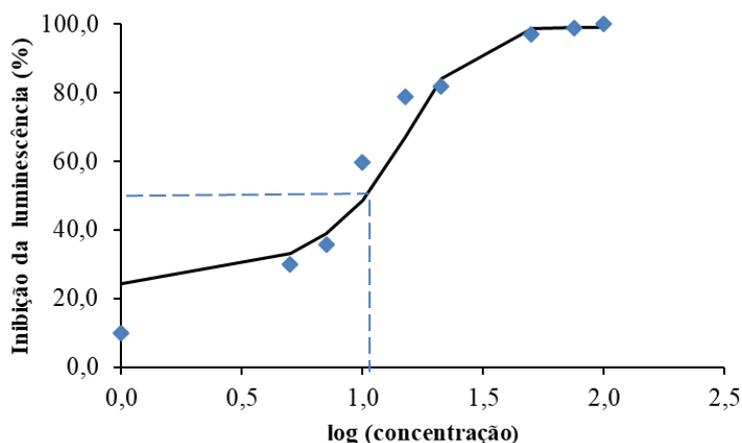
Figura 49 - Influência dos íons de cobre na degradação do TCP. (■) Cu (I)+TCP+H₂O₂; (□) Cu(I) + TCP + radiação UVC; (▲) Cu(II) + TCP +H₂O₂; (●) Cu(II) + TCP + radiação UVC; (▲) Cu(I) +TCP; (■) Cu (II) +TCP; (●) TCP+H₂O₂; [TCP]₀ = (11,0 ± 0,2) mg L⁻¹; pH livre (5,0 - 7,0)



5.3.3 Ensaios de toxicidade

Com o intuito de relacionar a mineralização da solução de TCP com a remoção da toxicidade, as amostras sujeitas a fotólise e UV/H₂O₂ foram analisadas contra a bactéria luminescente *V.fischeri*, ao longo do tempo de reação. Os resultados destes ensaios são discutidos adiante. Para se ter uma noção da concentração de TCP que provoca a inibição de 50% da luminescência em 15 minutos de exposição (EC₅₀), foram feitas diluições seriais de uma solução de TCP concentrada (100 mg L⁻¹), tendo-se encontrado o valor de EC₅₀=10,35 mg L⁻¹(log x = 1,015, ver Figura 50). O valor encontrado é ligeiramente superior ao existente na literatura (24,38 μmol L⁻¹= 4,815 mg L⁻¹) (ALTENBURGER et al., 2000), porém dentro da mesma ordem de grandeza, sendo, por isso, considerado coerente com o que existe reportado.

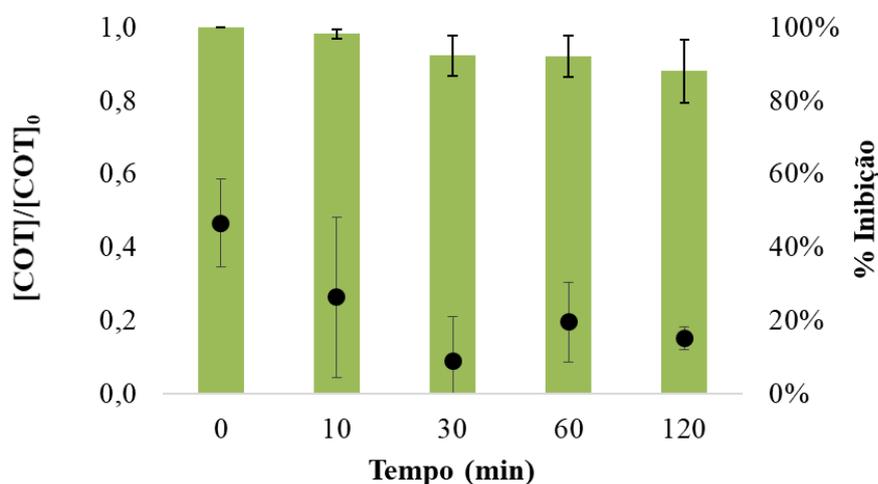
Figura 50 - Curva dose-resposta para o 2,4,6-triclorofenol (■) e respectivo ajuste sigmoidal (—)



5.3.3.1 Avaliação da toxicidade em água Milli-Q

Os resultados referentes à fotólise do TCP (Figura 51) mostram que 30 minutos sob radiação UVC no sistema estudado são suficientes para remover praticamente toda a toxicidade contra a bactéria *V. fischeri*. Contudo, através da análise de COT, observa-se que os produtos continuam sendo compostos orgânicos, pois não há praticamente redução de carga orgânica. Dessa forma, esses produtos, mesmo não sendo tão tóxicos para a *V. fischeri*, podem ser potencialmente tóxicos para outros organismos. Portanto, o uso do processo UV/H₂O₂ é justificado, uma vez que essa metodologia de tratamento pode gerar maiores mineralizações e, conseqüentemente, moléculas menos tóxicas não só para o micro-organismo estudado. Essa previsão é fundamentada com base nos resultados Fernández-alba et al. (2002), onde os autores verificaram uma relação entre a redução da toxicidade e a mineralização do inseticida metomil. Contudo, os autores observaram que, para três organismos distintos (*Vibrio fischeri*, *Daphnia magna* e microalgas), as respostas em relação aos efeitos inibitórios e mineralização foram diferentes, concluindo que não existe propriamente uma relação direta entre remoção de COT e remoção da toxicidade.

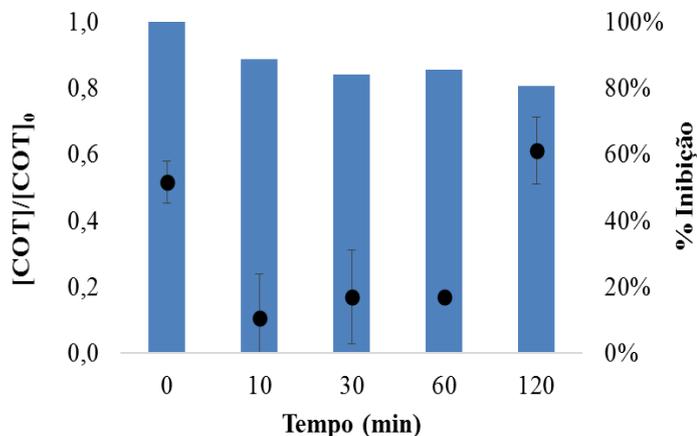
Figura 51 - % Inibição da luminescência da bactéria *V. fischeri* (●) e COT (■) no experimento de fotólise UVC. [TCP]₀ = (10,6 ± 0,2) mg L⁻¹; pH livre (4,0 – 6,0)



Os resultados referentes à fotólise do TCP com solução previamente reduzida (Figura 52) indicam que 10 minutos sob radiação UVC, nesse sistema, são suficientes para remover praticamente toda a toxicidade contra a bactéria *V. fischeri*. Contudo, como observado nas soluções que não foram previamente reduzidas (Figura 51), nota-se também que os produtos continuam sendo compostos orgânicos e que podem ser tóxicos para outros organismos. Vale ressaltar que ao final de 120 minutos a toxicidade da solução aumentou consideravelmente e

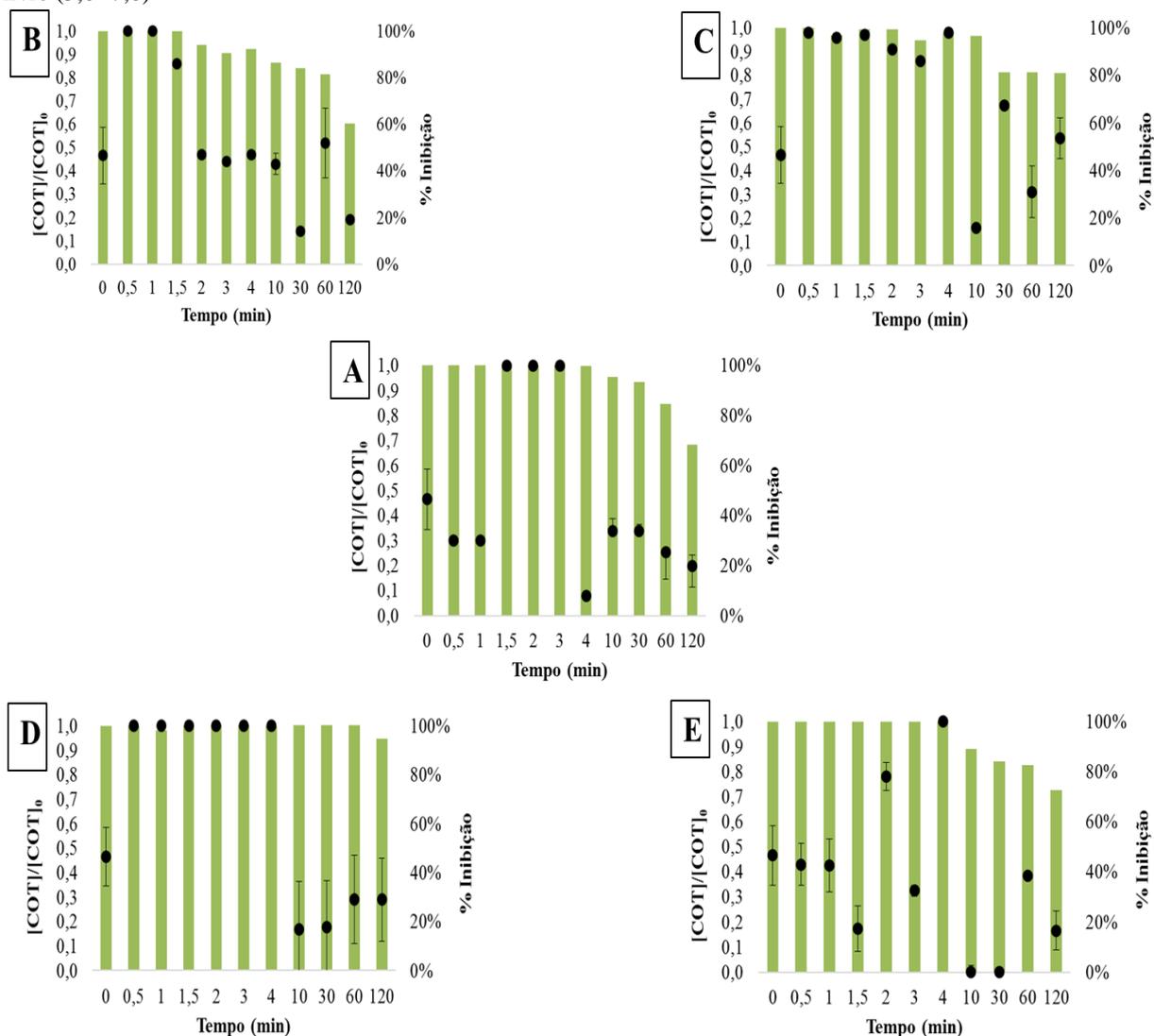
isso pode ser um indicativo que os produtos gerados com o acoplamento dos processos são mais tóxicos do que os gerados apenas pela fotólise do TCP.

Figura 52 - % Inibição da luminescência da bactéria *V. fischeri* (●) e COT (■) no experimento de fotólise UVC com solução previamente reduzida. $[\text{TCP}]_0 = (10,89 \pm 0,24) \text{ mg L}^{-1}$; pH livre (4,0 – 6,0)



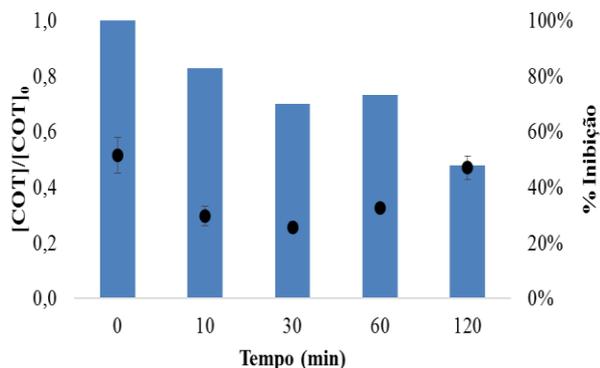
Com a aplicação do processo UV/H₂O₂, foi possível promover a mineralização da solução de TCP (10 mg L⁻¹), tal como mencionado na seção 5.3.1.2. Os resultados indicam que, em geral, para remoções significativas de COT, observa-se também uma redução da toxicidade (menor inibição da bactéria), o que é notório para as reações que geraram cinéticas de degradação mais rápidas ([H₂O₂] = 0,1 × estequiométrico, [H₂O₂] = 0,5 × estequiométrico, [H₂O₂] = 0,05 × estequiométrico). Isto indica que, embora não haja a mineralização completa do TCP, os metabólitos gerados no processo de mineralização são efetivamente menos tóxicos que a solução inicial de contaminante, tal como pretendido. Porém, os resultados revelam também que os produtos de degradação iniciais podem apresentar baixa toxicidade, tal como se pode constatar ao fim de 10 minutos da reação em praticamente todas as [H₂O₂] estudadas (Figura 53). Este resultado poderia indicar que tempos mais curtos de reação são suficientes para gerar soluções inócuas, permitindo assim reduzir os custos do processo. No entanto continuam sendo compostos orgânicos e podem apresentar toxicidade contra outros micro-organismos, havendo assim necessidade de testes adicionais para corroborar a última hipótese.

Figura 53 - % Inibição da luminescência da bactéria *V. fischeri* (●) e COT (■), através da fotodegradação promovida por UV/H₂O₂. A) [H₂O₂]₀ = 0,056 mmol L⁻¹ (0,1 × estequiométrico); B) [H₂O₂]₀ = 0,278 mmol L⁻¹ (0,5 × estequiométrico); C) [H₂O₂]₀ = 0,557 mmol L⁻¹ (1 × estequiométrico); D) [H₂O₂]₀ = 1,1 mmol L⁻¹ (2 × estequiométrico); E) [H₂O₂]₀ = 0,028 mmol L⁻¹ (0,05 × estequiométrico); [TCP]₀ = (10,3 ± 0,2) mg L⁻¹; pH livre (5,0 -7,0)



Através da Figura 54 é possível observar um comportamento semelhante em relação a toxicidade das soluções com pré- etapa redutiva apenas fotolisadas e as que foram fotodegradadas por UV/H₂O₂. É notório que os produtos gerados até 10 minutos de reação apresentam - se menos tóxicos que a solução inicial, contudo ao longo do tempo reacional essa inibição contra a bactéria tende a aumentar, confirmando assim o aumento da toxicidade das soluções, possivelmente devido a formação de subprodutos mais tóxicos que o TCP. Vale ressaltar que ao aplicar o processo UV/H₂O₂ a remoção da carga orgânica é maior quando comparada as soluções apenas expostas à fotólise direta (Figura 52) e que esse fato apresenta sua parcela de contribuição na remoção da toxicidade, evidenciada no ponto de 120 minutos.

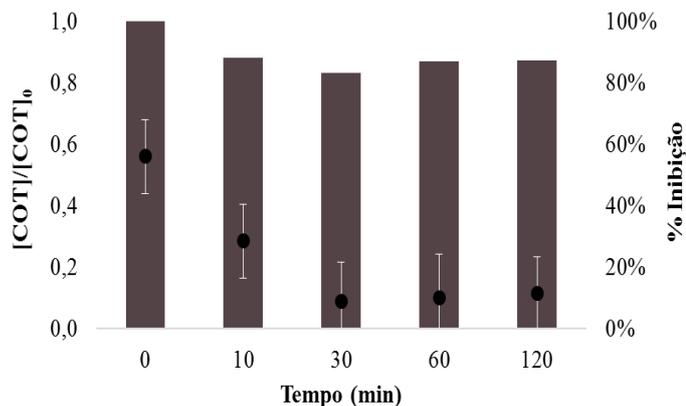
Figura 54 - % Inibição da luminescência da bactéria *V. fischeri* (●) e COT (■) no experimento de fotodegradação UV/H₂O₂ com solução previamente reduzida. [TCP]₀ = (10,9 ± 0,2) mg L⁻¹; [H₂O₂]₀ = 0,056 mmol L⁻¹ (0,1 × estequiométrico); pH livre (4,0 – 6,0)



5.3.3.2 Avaliação da toxicidade em matriz real

Ao se trabalhar em uma matriz real (água de torneira), observa-se um comportamento diferenciado em relação à toxicidade das soluções. De acordo com a Figura 55, é possível notar que os produtos de degradação gerados pela fotólise direta de uma solução previamente reduzida são menos tóxicos do que os iniciais. Uma possível explicação para esse fato é a baixa remoção da carga orgânica, gerando assim metabólitos diferentes dos formados quando ocorre uma maior remoção da mesma.

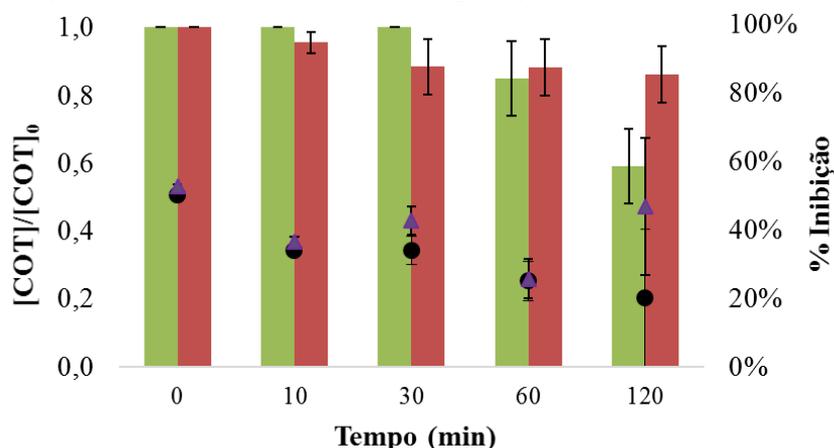
Figura 55 - % Inibição da luminescência da bactéria *V. fischeri* (●) e COT em água de torneira (■) no experimento de fotólise UVC com solução previamente reduzida. [TCP]₀ = (10,9 ± 0,2) mg L⁻¹; pH livre (4,0 – 6,0)



Com a fotodegradação do processo UV/H₂O₂ na água de torneira sem uma pré- etapa redutiva (Figura 56) é possível observar que 60 minutos de tratamento seriam suficientes para promover uma redução significativa da toxicidade. Contudo, como observado na fotólise do TCP (seção 5.3.2.1), os produtos de degradação gerados podem não apresentar efeitos inibitórios para essa bactéria, mas podem apresentar para outro organismo, uma vez que há pouca mineralização do poluente. Contudo, os resultados em água Milli-Q mostram que maiores mineralizações foram responsáveis por uma menor inibição. Dessa forma, sugere-se,

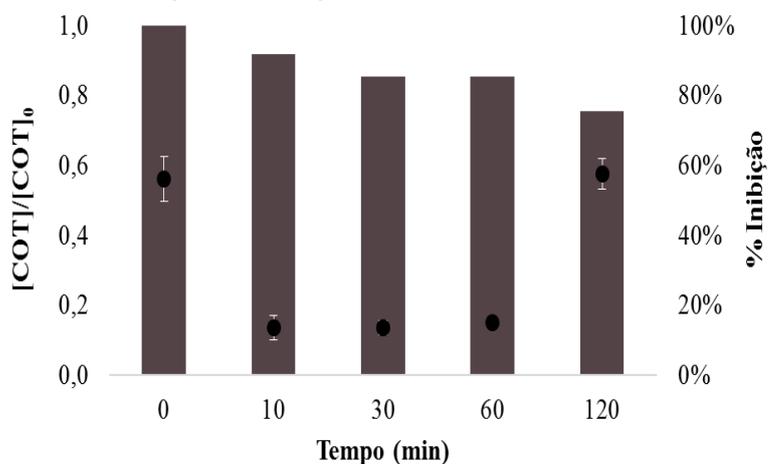
no caso da água de torneira sem uma pré- etapa redutiva, a extensão do tempo de irradiação, garantindo assim uma maior mineralização e produtos potencialmente menos tóxicos.

Figura 56 - % Inibição da luminescência da bactéria *V. fischeri* (●, água Milli-Q e ▲, água de torneira) e COT (■, água Milli-Q e ■, água da torneira), através da fotodegradação promovida por UV/H₂O₂. [H₂O₂]₀ = 0,056 mmol L⁻¹ (0,1 × estequiométrico); [TCP]₀ = (10,6 ± 0,2) mg L⁻¹; pH livre (5,0 -7,0)



Contudo, ao aplicar a fotodegradação UV/H₂O₂ em solução previamente reduzida, observa-se que a medida que a carga orgânica diminui, os produtos de degradação formados são menos tóxicos que a solução inicial até o ponto de 60 minutos. Porém, no ponto de 120 minutos a inibição da bactéria aumenta (Figura 57). Esse resultado indica que ao final do tempo total de reação ocorre a formação de produtos potencialmente mais tóxicos quando há o acoplamento dos processos .

Figura 57 - % Inibição da luminescência da bactéria *V. fischeri* (●) e COT em água de torneira (■) no experimento de fotodegradação UV/H₂O₂ com solução previamente reduzida. [TCP]₀ = (10,9 ± 0,2) mg L⁻¹; [H₂O₂]₀ = 0,056 mmol L⁻¹ (0,1 × estequiométrico); pH livre (5,0 – 7,0)

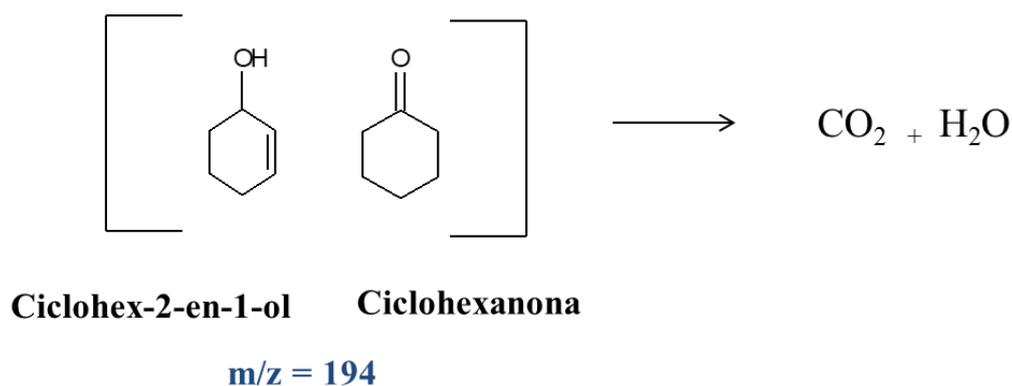


Dessa forma, observou-se que os ensaios de toxicidade, de uma forma geral, indicaram que a partir de um determinado valor de mineralização, a toxicidade da solução aumenta. Portanto, o ideal não é mineralizar a amostra por completo, mas sim até que o ponto mínimo de toxicidade seja alcançado (o que varia de processo para processo, mas parece idêntico entre as duas matrizes aquosas testadas).

5.3.4 Identificação dos intermediários

Optou-se por investigar nessa etapa apenas os intermediários formados pelo processo que apresentou maiores mineralizações (acoplamento dos processos em água Milli-Q). Como anteriormente reportado na seção 4.3.5, os produtos finais de degradação proporcionados pelo processo redutivo foram detectados como compostos de m/z 194, cujas massas foram atribuídas aos dímeros dos compostos de massa molecular 97 g mol^{-1} . Dessa forma, o ciclohex-2-en-1-ol e ciclohexanona foram atribuídos como os compostos iniciais. Ao se analisar o ponto de 120 minutos (experimento ótimo do acoplamento dos processos), as massa (m/z) identificadas foram tão pequenas que o equipamento não conseguiu especificar com exatidão os subprodutos formados. Portanto, atribuiu-se a quebra dessas moléculas iniciais à formação dos produtos de mineralização ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) e possivelmente em outras massas menores que não foram também detectadas pelo equipamento (Figura 58).

Figura 58 - Proposta/rota de mecanismo para acoplamento dos processos em água Milli-Q

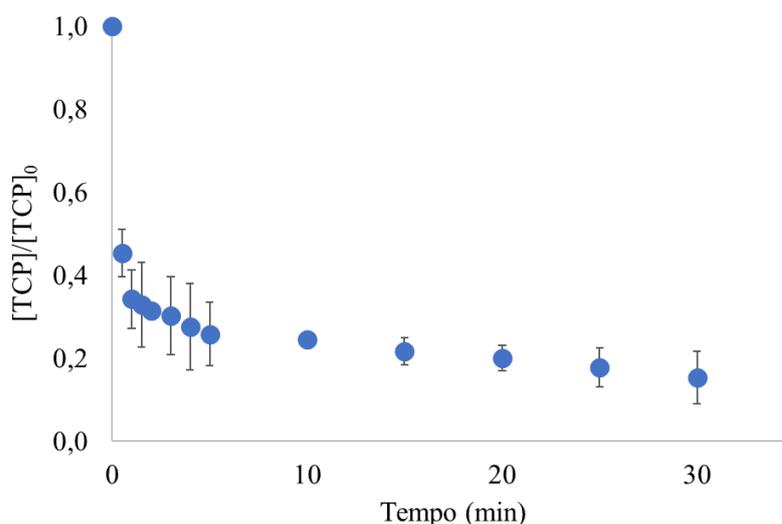


5.3.5 Sistema em Contínuo

Ao operar o sistema em contínuo foi possível observar degradações significativas do TCP em 30 minutos de reação (Figura 59). Contudo, ao comparar essas degradações com as proporcionadas pelo processo redutivo e oxidativo separados é evidente uma maior eficiência dos últimos. Observa-se também que a mineralização alcançada nesse processo foi de 25% ao

final de 30 minutos, porém 30% de mineralização nesse mesmo tempo foram obtidos para oxidação da solução previamente reduzida. Esses fatos podem ser justificados pelo sistema em contínuo não ter sido operado com vazões abaixo de 2 mL min^{-1} (limite da bomba peristáltica), o que diminuiu o tempo de residência da solução tanto na coluna quanto no reator fotoquímico e reduziu o contato da solução contaminada com o agente redutor (coluna) e oxidante (reator fotoquímico). Outro fator que desfavoreceu o sistema em contínuo foi a forma de introdução do agente oxidante ao sistema, no qual foi adicionado apenas uma única vez devido não haver uma dosagem contínua no sistema para o mesmo, ocorrendo assim apenas uma fotólise. Portanto, o sistema em contínuo nessa configuração operacional não proporcionou vantagens na sua utilização frente ao acoplamento dos processos realizados em separado, contudo isso não descarta a ideia desse sistema apresentar uma melhor resposta se operado nas devidas condições, sendo necessário testes adicionais nessas condições ótimas para confirmação da vantagem da aplicação do sistema em contínuo.

Figura 59 - Degradação do TCP para sistema em contínuo



5.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Através dos resultados obtidos, observou-se que a fotólise direta não é suficiente para promover uma mineralização significativa das soluções contaminadas com 2,4,6-triclorofenol, tanto em água Milli-Q como em água de torneira. Em soluções previamente reduzidas essa mineralização já foi um pouco mais notória, porém não significativa. A aplicação do POA UV/H₂O₂ acelerou a mineralização das soluções, tanto nas soluções não previamente reduzidas como nas previamente reduzidas, sendo esse efeito observado de forma mais significativa nas últimas. Por meio dos resultados obtidos nos ensaios de toxicidade com a

bactéria *V. fischeri*, observou-se que a fotólise direta apresenta uma remoção considerável da toxicidade em tempos reacionais menores que 120 minutos. Contudo, isso não garante que os produtos gerados não possam ser mais tóxicos para outros organismos. Através dos resultados da fotodegradação promovida por UV/H₂O₂, foi possível observar uma certa relação entre a mineralização e a toxicidade, embora essa relação não seja linear para todos os casos. Por fim, nas condições de operação adotadas, o sistema em contínuo não apresentou vantagem na remoção do TCP frente ao acoplamento dos processos.

Capítulo 6

Conclusões Gerais

6 CONCLUSÕES GERAIS

No Capítulo 3, os experimentos em coluna proporcionaram melhores desempenhos de degradação frente aos ensaios em batelada. Observou-se pequenas diferenças de degradações entre os materiais estudados, sendo viável a utilização de cobre advindo de lixo eletrônico. Verificou-se a regeneração desse material reativo aliada a baixas lixiviações do mesmo, revelando-se assim uma vantagem na aplicação prática do processo. Dessa forma, a proposta do sistema estudado torna-se economicamente vantajosa e ambientalmente adequada.

Em relação aos resultados obtidos no Capítulo 4, foi possível constatar respostas diferentes para lotes de cobre de origem distinta. Contudo, isso não invalida a aplicação prática do sistema, uma vez que, através do delineamento experimental, observou-se uma tendência de maiores degradações com aumento das massas de cobre, independente da sua origem. Notou-se que a molécula vai sendo desclorada ao longo da redução e ao fim desta, o poluente deixa de ser um organoclorado. Porém, os ensaios de toxicidade sugerem que maiores degradações não geraram soluções menos tóxicas. Por fim, o ensaio em uma matriz real evidenciou uma menor degradação do poluente.

No capítulo 5, observou-se mineralizações significativas com a aplicação da fotodegradação promovida por UV/H₂O₂, tendo as soluções previamente reduzidas esse resultado mais notório. Através dos ensaios de toxicidade com a bactéria *V. fischeri*, a fotólise direta apresentou uma remoção da toxidade em um pequeno tempo de exposição à radiação. Contudo, essas soluções não apresentam elevada mineralização, não garantindo que as mesmas não serão tóxicas para outros organismos. Por meio dos resultados da oxidação UV/H₂O₂, foi possível estabelecer que não existe uma relação linear entre a mineralização e a toxicidade. Destaca-se que os ensaios em matrizes reais apresentam em todos os casos resultados menos significativos de degradação e mineralização do poluente. Dentro das condições operacionais aplicadas, o experimento com processo em contínuo não se apresentou vantajoso frente ao acoplamento dos processos em separado. Portanto, como proposta para uma possível aplicação prática, na saída de uma estação de tratamento de águas residuais ou após os pontos de cloração, sugere-se que a água tratada passe por uma coluna reativa com cobre e seja armazenada em um tanque. Em seguida, a mesma terá contato com a radiação UVC e o agente oxidante (H₂O₂) que será dosado de forma automática no sistema.

Referências

REFERÊNCIAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY- ATSDR. **Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act (CERCLA) priority list of hazardous substances.** 2017. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/SPL/>

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY- ATSDR. **Toxicological Profile for Chlorophenols.** 1999. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxiprofiles/tp107.pdf>.

ALTENBURGER, R. *et al.* Predictability of the toxicity of multiple chemical mixtures to *Vibrio fischeri*: mixtures composed of similarly acting chemicals. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 19, n.º. 9, p. 2341–2347, 2000.

ARAÚJO, K. S. de *et al.* Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, p. 387-401, 2016.

ARNOLD, W. A.; ROBERTS, A. L. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 9, p. 1794, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 15411: Ecotoxicologia aquática-Determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão de luz de *Vibrio fischeri* (Ensaio de bactéria luminescente).** Parte 3: Método utilizando bactérias liofilizadas. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

BARRETO-RODRIGUES, M.; SILVA, F. T.; PAIVA, T. C. B. Combined zero-valent iron and fenton processes for the treatment of Brazilian TNT industry wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 1224–1228, 2009.

BASU, S.; WEI, I.W. Mechanism and Kinetics of Oxidation of 2,4,6-Trichlorophenol by Fenton's Reagent. **Environmental Engineering Science**, v.17, n.5, 2000.

BENITEZ, F. J. *et al.* Oxidation of several chlorophenolic derivatives by UV irradiation and hydroxyl radicals. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 76, n. 3, p. 312–320, 2001.

BEZERRA, M. A. *et al.* Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965-977, 2008.

BITERNA, M. *et al.* Arsenate removal by zero valent iron: Batch and column tests. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p.548-552, 2007.

BOLTON, J.R.; STEFAN, M.I.; SHAW, P.S.; LYKKE, K.R. Determination of the quantum yields of the potassium ferrioxalate and potassium iodide–iodate actinometers and a method for the calibration of radiometer detectors. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 222, p. 166-169, 2011.

- BRASIL. Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011, **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Ministério da Saúde, Brasília, DF, 14 dez. 2011. Seção 1, p. 39.
- BRATSCH, S. G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K. **Journal of Physical and Chemistry**, v. 18, p. 1, 1988.
- BRAUN, A. M.; MAURETTE, M. T.; OLIVEROS, E. **Photochemical Technology**. Chichester: John Wiley & Sons, 1991.
- BRITO, N. N. .; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 3, p. 36–47, 2012.
- CAERN, Companhia de Águas e Esgotos do Rio Grande do Norte. **Relatório de Ensaio Nº 187180**. ASL Análises Ambientais. São Paulo, 2016.
- CHASOGLOU, D.; HRYHA, E.; NORELL, M.; NYBORG, L. Characterization of surface oxides on water-atomized steel powder by XPS/AES depth profiling and nano-scale lateral surface analysis. **Applied Surface Science**, v. 268, p.406-506, 2013.
- CHOI, J. H.; KIM, Y. H. Reduction of 2,4,6-trichlorophenol with zero-valent zinc and catalyzed zinc. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2–3, p. 984–991, 2009.
- CHOI, J. H.; KIM, Y. H.; CHOI, S. J. Reductive dechlorination and biodegradation of 2,4,6-trichlorophenol using sequential permeable reactive barriers: Laboratory studies. **Chemosphere**, v. 67, n. 8, p. 1551–1557, 2007.
- CHOI, H. J.; KIM, D.; LEE, T. J. Photochemical degradation of atrazine in UV and UV/H₂O₂ process: pathways and toxic effects of products. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 48, p. 927-934, 2013.
- CHUN, H. et al. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. **Chemosphere**, v. 41, n. 8, p. 1205–1209, 2000.
- COSTA, C. R. et al. A toxicidade em Ambientes Aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820–1830, 2008.
- DENG, J. et al. Mesoporous manganese Cobaltite nanocages as effective and reusable heterogeneous peroxy monosulfate activators for Carbamazepine degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, p.505-517, 2017.
- DORATHI, P.J.; KANDASAMY, P. Dechlorination of chlorophenols by zero valent iron impregnated silica. **Journal of Environmental Sciences**, v.24, n.4, p. 765-773, 2012.
- DUAN, J. et al. A new approach to 4-chlorophenol dechlorination on monometallic copper compared to its Cu/Fe bimetallic system. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 282-288, 2016.
- FERNÁNDEZ-ALBA, A.R. *et al.* Toxicity assays: A way for evaluating AOPs efficiency. **Water Research**, v.36, p. 4255–4262,2002.
- FLORES, A.V. et al. Organoclorados: um problema de saúde pública. **Ambiente & Sociedade**, vol. VII, nº. 2, 2004.

- GHANBARI F.; MORADI, M.; GOHARI F. Degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solutions using peroxymonosulfate/activated carbon/UV process via sulfate and hydroxyl radicals. **Journal of Water Process Engineering**, v. 9, p. 22–28, 2016.
- GOPAL, K. et al. Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1–2, p. 1–6, 2007.
- GRAÇA, C. A. L. **Degradation of persistent pesticides via advanced oxidation and reductive processes**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- GRAJALES-MESA, S.J.; MALINA, G. Screening reactive materials for a permeable barrier to treat TCE-contaminated groundwater: laboratory studies. **Environmental Earth Science**, v.75, n°.772, p.1-14,2016.
- GUAN, X. et al. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994–2014). **Water Research**. 75, p. 224–248, 2015.
- HU, J. et al. Iodine-Sensitized Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol under Visible Light. **Environmental Science Technology**, v. 46, p. 9005–9011, 2012.
- HUANG, Z. et al. Synergistic effects in iron-copper bimetal doped mesoporous g-Al₂O₃ for Fenton-like oxidation of 4-chlorophenol: Structure, composition, electrochemical behaviors and catalytic performance. **Chemosphere**, v. 203 p. 442-449, 2018.
- HUFF, J. Long-term toxicology and carcinogenicity of 2,4,6-trichlorophenol. **Chemosphere**, v. 89, n. 5, p. 521–525, 2012.
- JOHNSON, T. L; SCHERER, M. M.; TRATNYEK, P. G. Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal. **Environmental Science & Technology**, v.30, n.8, p. 2634-2640, 1996.
- JOSEPH, C. G. et al. Operating parameters and synergistic effects of combining ultrasound and ultraviolet irradiation in the degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol. **Desalination**. v. 276, p. 303–309, 2011.
- JURETIC, D. et al. Structural influence on photooxidative degradation of halogenated phenols. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 225, n. 10, 2014.
- MARTÍNEZ, S. P. G. ; BERNÈS, S. 2,4,6-Trichlorophenol. **Acta Crystallographica Section e Structure Reports Online**, v. 63, n. 10, p. 3947, 2007. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S1600536807042080>>.
- MATHESON, L. J.; TRATNYEK, P. G. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. **Environmental Science & Technology**, v. 28, n. 12, p. 2045-2053, 1994.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**, 5ª Ed. John Wiley & Sons, New York, 2001.
- MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo**. 2010. 158 f. Tese (Doutorado em

Engenharia Química) - UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, Brasil, 2010.

NOGUEIRA, R.; OLIVEIRA, M.; PATERLINI, W. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86–91, 2005.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air**. Germany: Wiley - VCH, 2003.

ORTH, W.S.; GILLHAM, R. W. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe⁰. **Environmental Science Technologies**, v.30, p. 66-71, 1996.

PEIXOTO, A.L.C. **Degradação do herbicida amicarbazona por fotólise direta e H₂O₂/UV em reator fotoquímico anular coaxial**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 146. 2013.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro Zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.

PINO-CHAMORRO, J. Á. et al. A detailed kinetic study of the direct photooxidation of 2,4,6-trichlorophenol. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 330, p. 71–78, 2016.

QU, G. et al. Evaluation of activated carbon fiber supported nanoscale zero-valent iron for chromium (VI) removal from groundwater in a permeable reactive column. **Journal of Environmental Management**, v.201, p.378 – 387, 2017.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. **Environmental Electrochemistry**. Academic Press, 1997.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, n. 15, p. 4311–4340, 2011.

ROBINSON, T. et al. Concentrations and patterns of organochlorines (OCs) in various fish species from the Indus River, Pakistan: A human health risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 1232–1242, 2016.

SARITHA, P. et al. Degradative oxidation of 2,4,6 trichlorophenol using advanced oxidation processes - A comparative study. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 200, n. 1–4, p. 169–179, 2009.

SHEN, Y.S. *et al.* The effect of light absorbance on the decomposition of chlorophenols by ultraviolet radiation and u.v./H₂O₂ processes. **Water Research**. v.29, p. 907 – 914, 1995.

SHRIVASTAVA, A.; GUPTA, V., ARTICLE, R. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. **Chronicles of Young Scientists**, v. 2, n. 1, p. 21–25, 2011.

SKOOG, D.A; LEARY, J.J. **Principles of Instrumental Analysis**. 4th Ed. Philadelphia, Saunders College Publishing, p.58-78 e 197-229, 1994.

SOUZA, C.L.; PERALTA-ZAMORA,P. Degradação redutiva de azo-corantes utilizando-se ferro metálico. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.11, n° 1, p.16-20, 2006.

TAI, C.; JIANG, G. Dechlorination and destruction of 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol using hydrogen peroxide as the oxidant catalyzed by molybdate ions under basic condition. **Chemosphere**, v. 59, n. 3, p. 321–326, 2005.

TORDOIR, W. F.; VAN SITTEERT, N. J. Chapter 7 Organochlorines. **Toxicology**, v. 91, n. 1, p. 51–57, 1994.

UNITED STATES DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES - USDHHS. **Human health criterion fact sheet for 2,4,6- Trichlorophenol**, 1997. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/oh_hh_c_70_02121998.pdf

WADHIA, K.; THOMPSON, K. C. Low-cost ecotoxicity testing of environmental samples using microbiotests for potential implementation of the Water Framework Directive. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 4, p. 300–307, 2007.

YAZDANBAKHSI, A.et al. Photo-assisted degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol by an advanced reduction process based on sulfite anion radical: Degradation, dechlorination and mineralization. **Chemosphere**, v. 191, p. 156-165, 2018.

ZHAO, Z. et al. Rapid decolorization of water soluble azo-dyes by nanosized zero-valent iron immobilized on the Exchange resin. **Science in China Series B: Chemistry**, v.51, n° 2, p.186-192, 2008.

Anexo

Anexo A

Procedimento screening

- Ligar o equipamento na tomada, se atentando para a voltagem descrita.
- Verificar se a chave metálica atrás do aparelho se encontra na posição central, no método MICROTOX ACUTE.
- Esperar estabilizar a temperatura, que será indicado quando a luz vermelha apagar.
- Enquanto espera estabilizar, retirar a bactéria do congelador e aguardar descongelar por 5 minutos. Para desprender a bactéria da parede do frasco, dar batidinhas leves na embalagem.
- Colocar 1mL da solução de reativação em uma cubeta e inseri-la no equipamento (posição “bactéria concentrada”) por 10 minutos para o controle de temperatura.
- Após esse tempo, entornar a cubeta no frasco da bactéria, agitar cuidadosamente e voltar o conteúdo para a mesma cubeta. Inserir-la no equipamento novamente por mais 10 minutos.
- É necessário diluir a bactéria na solução diluente. Para isso, adiciona-se em uma cubeta um volume desejado de diluente e 10% deste volume de bactéria.

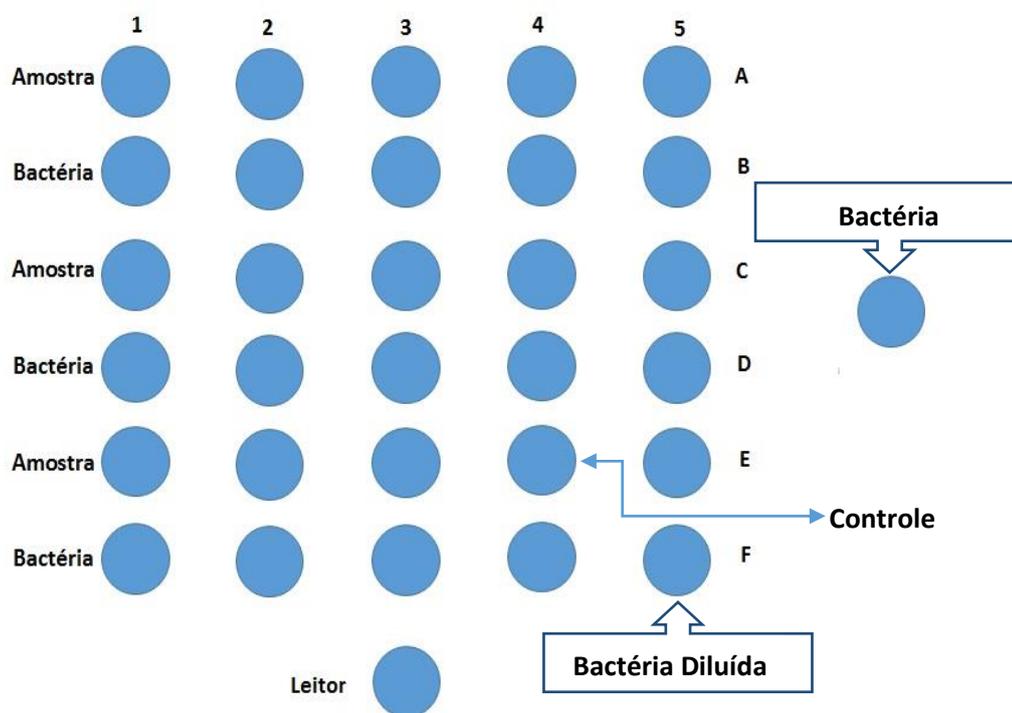
Por exemplo: 1,5 mL de diluente para 0, 150 mL de bactéria concentrada.

2,0 mL de diluente para 0, 200 mL de bactéria concentrada.

Deve-se homogeneizar e inserir a cubeta no último poço do equipamento (posição F5).

No equipamento há 30 poços + 1 poço com controle de temperatura. No poço de leitura não há esse controle. Destes 30 poços, 15 são para armazenar amostra e 15 para armazenar as bactérias. Porém, como a cubeta com a bactéria diluída fica no último poço e deve-se fazer uma amostra de controle (branco), restam-se 13 poços para amostras e 13 poços para bactérias, pois para cada cubeta contendo amostra deve ter uma cubeta contendo bactéria (Figura 49).

Figura AA1 - Ilustração dos poços do Microtox para o procedimento Screening

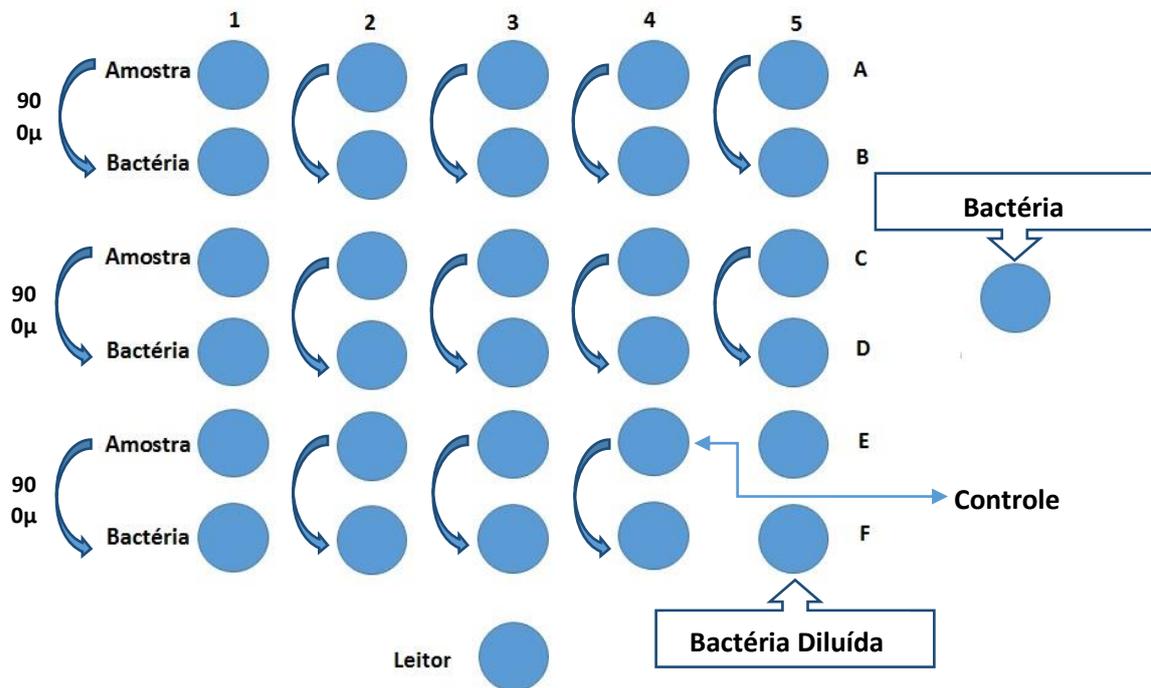


Caso deseje-se utilizar todos os poços disponíveis:

- Adiciona-se 0,1 mL de ajuste osmótico nas linhas A, C e E (exceto E4 e E5) e em seguida 1,0 mL da amostra a ser analisada (novamente exceto E4 e E5).
- No poço de posição E4 adiciona-se 1,1 mL de diluente.
- Nos poços das linhas B, D e F adiciona-se 0,1 mL da bactéria diluída (exceto F5). Assim que adicionar no primeiro poço disparar o cronômetro e aguardar 10 minutos.
- Após os 10 minutos, ler as cubetas onde se encontram as bactérias (inserir no poço de leitura e pressionar a tecla “read”) Memorizar a posição da cubeta que apresentar menor valor.
- A cubeta que apresentou menor valor deve ser inserida no poço de leitura e pressionar a tecla “set”. Os valores lidos a partir de agora terão como base esse valor, por isso a tecla “set” não poderá mais ser pressionada durante esse ensaio.
- Ler novamente todas as cubetas que estão as bactérias e anotar os valores (que serão referentes ao tempo “0 min”).
- Após a leitura de todas as cubetas, deve-se adicionar 0,9 mL de cada amostra em sua respectiva cubeta de bactéria.

Por exemplo:A1 para B1

A2 para B2 e assim por diante.

Figura AA2 -Ilustração do procedimento de contato da amostra com a bactéria

-Assim que a primeira transferência for feita, disparar o cronômetro para que possa ser feita a leitura das cubetas B, D e F nos tempos pré-determinados (ao fim de 5, 15 e 30 min)

Apêndice

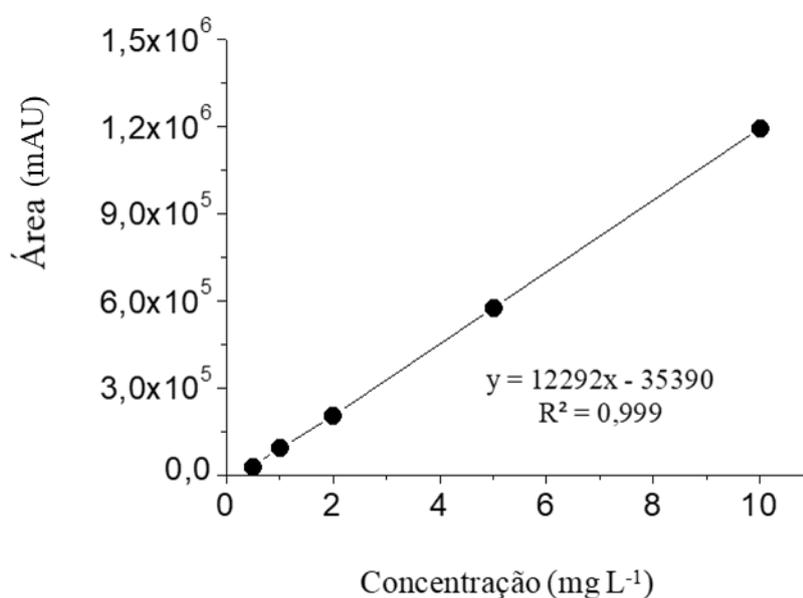
Apêndice A

Tabela A1 - Curva de Calibração do HPLC para o TCP*

Concentração (mg L ⁻¹)	Área i (mAU)	Área ii (mAU)	Área Média (mAU)
0,5	25269	29271	27270
1	90774	94778	92776
2	192720	212724	202722
5	539842	609848	574845
10	1204440	1184454	1194447

*Tempo de retenção = 8,89 minutos; λ = 215 nm

Figura A1 - Curva de Calibração do TCP



Para o cálculo do Limite de Quantificação (LQ) e Limite de Detecção (LD) do equipamento concentrações menores foram usadas. Dessa forma, a Tabela A2 apresenta as concentrações empregadas nos cálculos desses parâmetros .

Tabela A2 - Concentrações usadas no cálculo do LQ e LD

Concentração (mg L ⁻¹)	Área i (mAU)	Área ii (mAU)	Área Média (mAU)
0,1	107033	127039	117036
0,5	122368	162372	142370
1	418563	467849	443206
3	1297732	1337740	1317736

De acordo com o método descrito por Shrivastava, Gupta e Article (2011), o LQ e o LD podem ser obtidos da seguinte forma:

$$LD_{TCP \text{ pequena escala}} = \frac{\text{Erro padrão predito para } y}{\text{Declive da curva de calibração}} \times 3,3 = \frac{74768,5}{433783} \times 3,3 = 0,6 \text{ mg L}^{-1} \quad (26)$$

$$LQ_{TCP \text{ pequena escala}} = 3,0 \times LD_{TCP} = 1,7 \text{ mg L}^{-1} \quad (27)$$

O valor do erro padrão predito para y foi obtido através de uma função do Excel denominada “EPADYX”.

Figura A2 - Cromatograma da $[TCP]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ a 215 nm



Apêndice B

Figura B1 - Ajuste cinético de segunda ordem para a degradação do TCP em batelada. CVZ pó (●) e FVZ pó (■). $[TCP]_0 = (10 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$, $\text{massa}_{\text{metal}} = (0,20 \pm 0,02) \% \text{ (m/V)}$; pH livre (4,0 - 6,0)

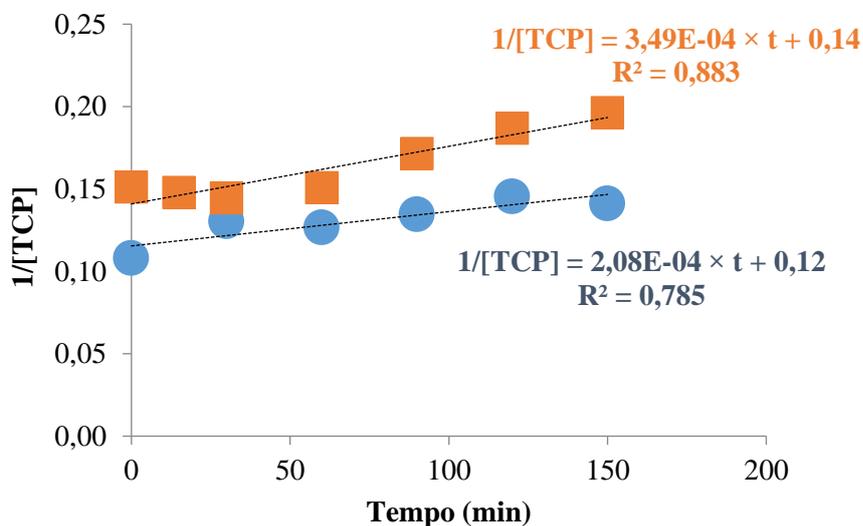
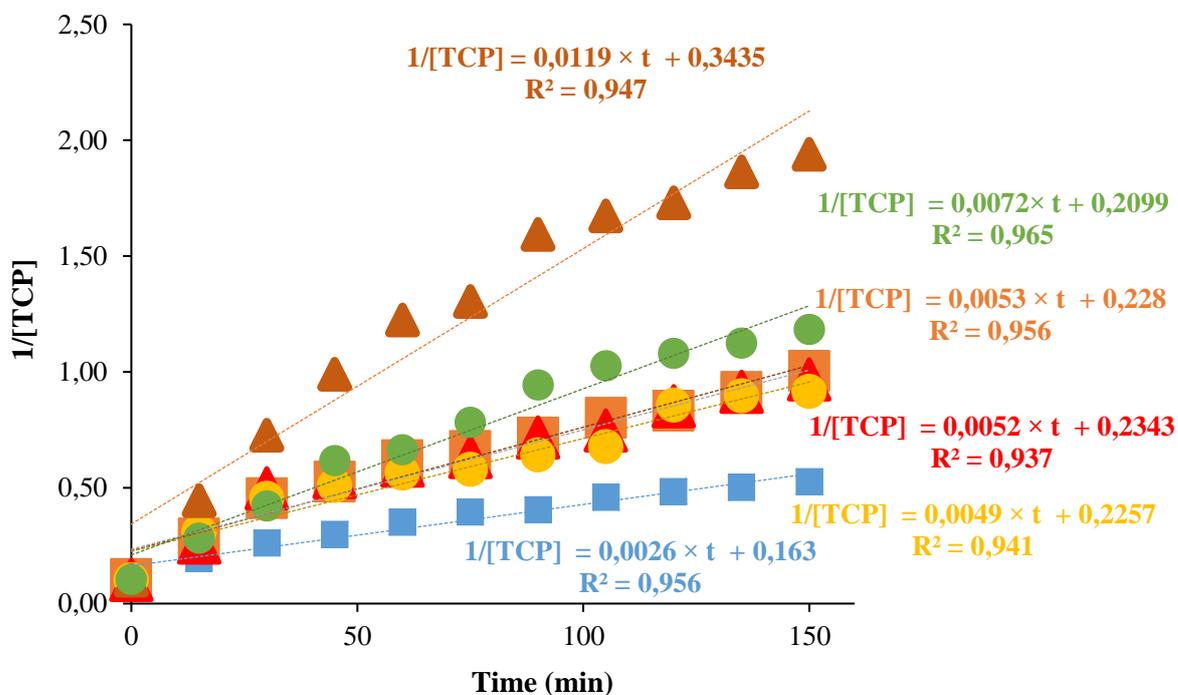


Figura B2 - Ajuste cinético de segunda ordem para a degradação do TCP em coluna. CVZ fio novo (▲); CVZ fios obsoleto (●); CVZ pó (●); FVZ pó (■), FVZ arame (▲) FVZ aço (■). $[TCP]_0 = (10,2 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$, $\text{massa}_{\text{metal}}=16,4 \text{ g}$; pH livre (4,0 - 6,0); configuração i



Apêndice C

Figura C1 - Difratoograma para as partículas de cobre

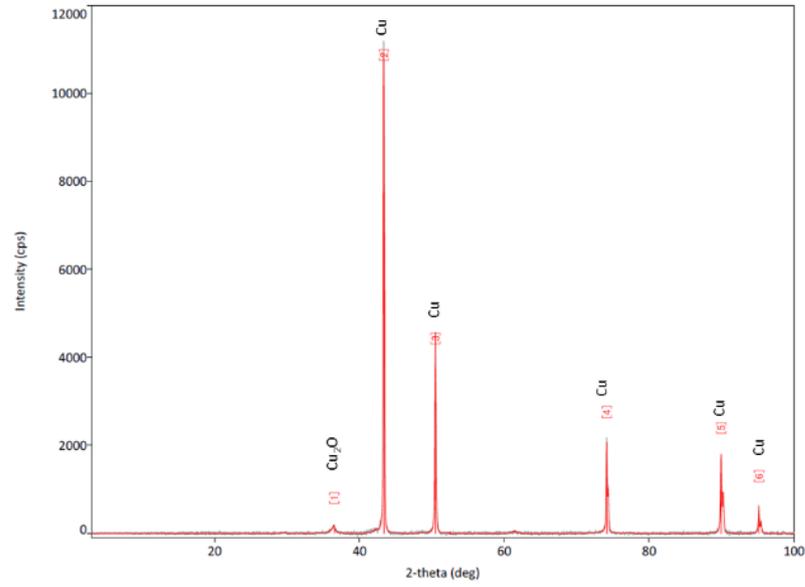
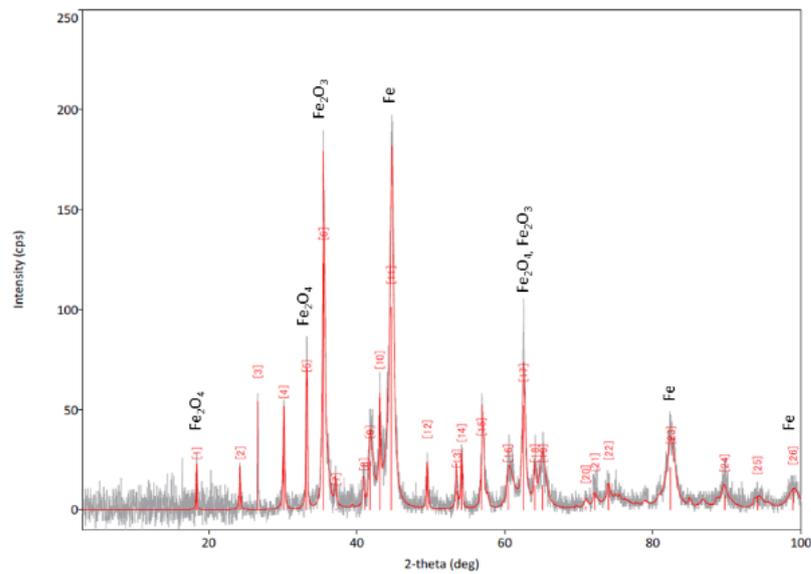


Figura C2 -Difratoograma para as partículas de ferro



Apêndice D

De acordo com a análise da espectrometria de absorção atômica feita, os resultados de concentração de cobre lixiviado são mostrados através da Tabela D1.

Tabela D1 - Concentrações de cobre lixiviado para diferentes lotes

Amostra	[CVZ] ₀ lixiviado (mg L ⁻¹)
Lote 1	1,4228
Lote 2	1,4703

Sabendo que uma diluição inicial de 10× foi feita e que em seguida outra diluição de 50× foi realizada, obtêm - se os seguintes resultados:

$$\text{Lote 1} = 10 \times 1,4228 \times 50 = 711,4 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \quad (28)$$

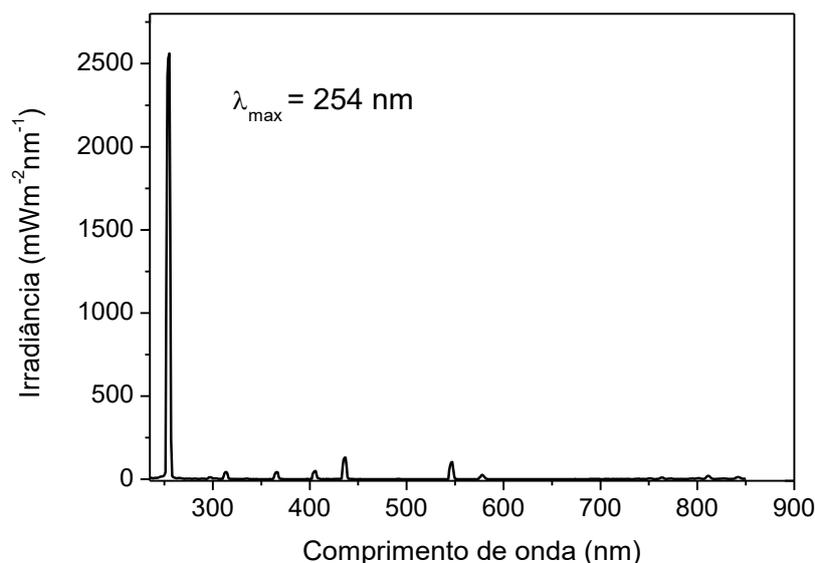
$$\text{Lote 2} = 10 \times 1,4703 \times 50 = 735,15 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \quad (29)$$

Apêndice E

- Sistema pequena escala (30 mL)

Através de um radiômetro, o fluxo radiante foi determinado para as lâmpadas UVC. O espectro obtido pode ser visto na Figura E1.

Figura E1 - Espectro das lâmpadas UVC obtido por um radiômetro



Calculando-se a área abaixo da curva entre 238 e 269 nm através do *software* Origin8, determinou-se o fluxo radiante por unidade de área, como mostrado na Equação (30).

$$\int_{\lambda_i}^{\lambda_f} P(\lambda) d\lambda = \int_{238}^{269} P(\lambda) d\lambda = 10778,80 \text{ mWm}^{-2} = 10,8 \text{ Wm}^{-2} \quad (30)$$

O fluxo de fótons e a irradiância foram calculados através da metodologia da actinometria por ferrioxalato, conforme descrito por Braun et al.,1991:

O actinômetro foi preparado por meio de uma mistura de 0,75 molL⁻¹ de ácido oxálico (H₂C₂O₄.2H₂O) e 0,15 mol L⁻¹ de sulfato férrico (Fe₂ (SO₄)₃.5H₂O) sem a presença de luz. Em seguida, um volume de 100 mL da solução do actinômetro foi transferido para reator fotoquímico usado nos experimentos de oxidação (Figura 33), a fim de realizar o experimento nas mesmas condições que as reações fotoquímicas presentes no estudo. Com o início da irradiação, alíquotas de 0,25 mL foram coletadas em 2, 5, 10 e 15 min e misturadas, no escuro, com 24,75 mL de mistura complexante contendo 0,5 mol L⁻¹ de ácido acético, 0,5 mol

L^{-1} de acetato de sódio e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de 1,10-fenantrolina. Após isso, a mistura foi vigorosamente agitada e ficou em repouso por pelo menos 30 min, para deixar o complexo de ferro e 1,10-fenantrolina reagirem plenamente. A absorvância do complexo foi determinada a 510 nm utilizando um espectrofotômetro e convertido para a concentração de Fe (II) usando a curva padrão (Tabela 20). As soluções padrão foram preparadas pelo seguinte procedimento: 0, 1,25, 2,5, 3,75, 5,6,25 mL de FeSO_4 $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$ foram adicionados a uma série de frascos volumétricos de 25 mL e misturou-se com 6,25 mL da mistura complexante. Após 30 minutos, a sua absorvância foi medida a 510 nm.

Tabela E1 - Absorvância das soluções de Fe padrão e Fe (II) para actinometria por ferrioxalato para sistema pequena escala

Amostra	Concentração (mol L^{-1})	Absorvância
Branco	0	0
Padrão 1	$2,0 \times 10^{-5}$	0,299
Padrão 2	$4,0 \times 10^{-5}$	0,686
Padrão 3	$6,0 \times 10^{-5}$	0,829
Padrão 4	$8,0 \times 10^{-5}$	1,287
Padrão 5	$1,0 \times 10^{-4}$	1,336

Figura E2 -Curva padrão para actinometria por ferrioxalato para sistema pequena escala

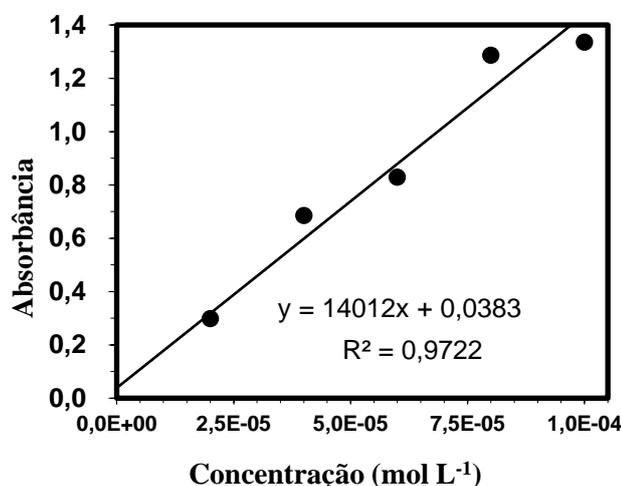
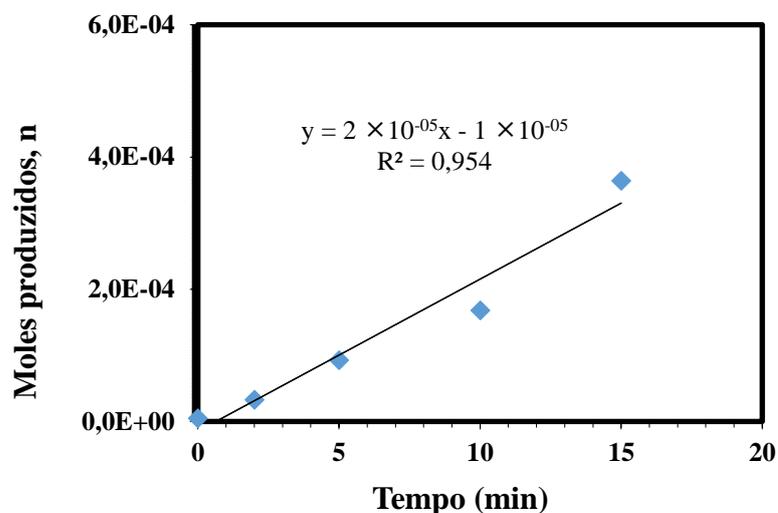


Tabela E2 -Resultados da actinometria química para sistema pequena escala

Tempo de Irradiação (min)	Absorvância	Concentração (mol L^{-1})	Conc. da amostra irradiada (mol L^{-1})	Fe^{+2} (moles)
0	0,060	$1,57 \times 10^{-6}$	0,0002	$4,71 \times 10^{-6}$
2	0,192	$1,09 \times 10^{-5}$	0,0011	$3,29 \times 10^{-5}$
5	0,472	$3,09 \times 10^{-5}$	0,0031	$9,29 \times 10^{-5}$
10	0,823	$5,60 \times 10^{-5}$	0,0056	$1,68 \times 10^{-4}$
15	1,738	$1,21 \times 10^{-4}$	0,0121	$3,64 \times 10^{-4}$

Figura E3 -Fótons gerados de Fe (II) para sistema pequena escala



Dessa forma, a intensidade da luz pode ser calculada de acordo com o seguinte procedimento:

$$I = \frac{\Delta n}{10^{-3} \Phi V_1 t} \text{ [Einstein L}^{-1} \text{s}^{-1} \text{]}, \text{ sendo } [I] = \text{Einstein L}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (31)$$

Onde, Δn = ferro ferroso foto-gerado(mol); Φ = Rendimento quântico, sendo 1,38 o valor utilizado, uma vez que para UVC (254 nm) esse é o valor recomendado segundo James et al.(2011); V_I = volume irradiado (30 mL); t = tempo de irradiação (s).

Δn pode ser calculado de acordo com a equação abaixo:

$$\Delta n = \frac{V_1 V_3 C_t}{V_2} 10^{-3} \quad (32)$$

Onde, V_I = volume irradiado (30 mL).

V_2 = volume retirado das amostras irradiadas (0,25 mL).

V_3 = volume após diluição para determinação da concentração (25 mL).

C_t = concentração de ferro ferroso após a diluição (mol L⁻¹).

Assim, C_t é calculado com um comprimento de onda de 510 nm de acordo com a seguinte equação:

$$C_t = \frac{abs}{\epsilon l} \quad (33)$$

Onde, *abs.* = absorvância a 510 nm;

ε = coeficiente de absorvância molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$). ($1,45 \times 10^4 \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$);

l = caminho óptico da célula de absorção (1 cm).

Portanto, os seguintes resultados foram obtidos:

$$I = 9,25 \times 10^{-6} \text{ Einstein L}^{-1} \text{ s}^{-1} = 2,77 \times 10^{-7} \text{ Einstein s}^{-1}$$

Levando em consideração que a área irradiada é $0,02 \text{ m}^2$, o fluxo de luz é $1,77 \times 10^{-5} \text{ Einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Convertendo Einstein para Joules ($\text{Joules/Einstein} = 4,71 \times 10^5$), obtém-se um fluxo de luz de **8,33 Joules $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, ou 8,33 W m^{-2}** . Dessa maneira, observa-se uma proximidade do valor obtido pelo radiômetro e o calculado através da actinometria.

- **Sistema maior escala (2L)**

O fluxo de fótons e a irradiância foram calculados através da metodologia da actinometria por ferrioxalato, conforme descrito por Braun et al.,1991 e citado anteriormente (sistema pequena escala). Dessa forma, seguem os resultados desse procedimento:

Tabela E3 - Absorvância das soluções de Fe padrão e Fe (II) para actinometria por ferrioxalato para sistema maior escala

Amostra	Concentração (mol L^{-1})	Absorvância
Branco	0	0
Padrão 1	$2,0 \times 10^{-5}$	0,016
Padrão 2	$4,0 \times 10^{-5}$	0,031
Padrão 3	$6,0 \times 10^{-5}$	0,049
Padrão 4	$8,0 \times 10^{-5}$	0,064
Padrão 5	$1,0 \times 10^{-4}$	0,086

Figura E4 - Curva padrão para actinometria por ferrioxalato para sistema maior escala

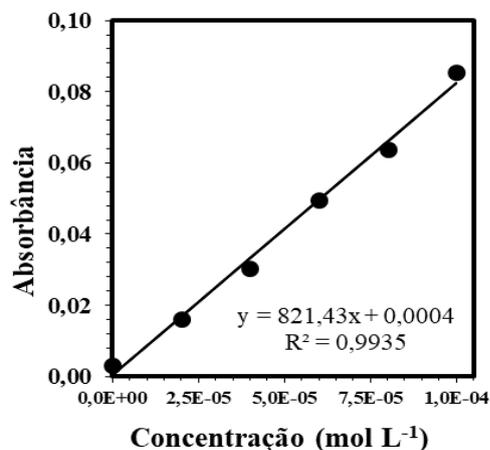
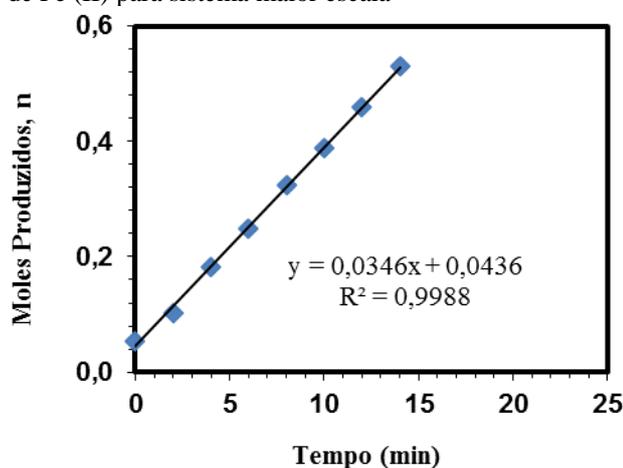


Tabela E4 -Resultados da actinometria química para sistema maior escala

Tempo de Irradiação (min)	Absorbância	Concentração (mol L ⁻¹)	Conc. da amostra irradiada (mol L ⁻¹)	Fe ⁺² (moles)
0	0,182	$2,21 \times 10^{-4}$	$2,21 \times 10^{-02}$	$4,42 \times 10^{-02}$
2	0,218	$2,65 \times 10^{-4}$	$2,65 \times 10^{-02}$	$5,29 \times 10^{-02}$
4	0,419	$5,10 \times 10^{-4}$	$5,10 \times 10^{-02}$	$1,02 \times 10^{-01}$
6	0,748	$9,11 \times 10^{-3}$	$9,11 \times 10^{-02}$	$1,82 \times 10^{-01}$
8	1,022	$1,24 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-01}$	$2,49 \times 10^{-01}$
10	1,334	$1,62 \times 10^{-3}$	$1,62 \times 10^{-01}$	$3,25 \times 10^{-01}$
12	1,594	$1,94 \times 10^{-3}$	$1,94 \times 10^{-01}$	$3,88 \times 10^{-01}$
14	1,886	$2,30 \times 10^{-3}$	$2,30 \times 10^{-01}$	$4,59 \times 10^{-01}$
16	2,174	$2,65 \times 10^{-3}$	$2,65 \times 10^{-01}$	$5,29 \times 10^{-01}$

Figura E5 -Fótons gerados de Fe (II) para sistema maior escala



Dessa forma, a intensidade da luz pode ser calculada de acordo com o seguinte procedimento:

$$I = \frac{\Delta n}{10^{-3} \Phi V_1 t} \text{ [Einstein L}^{-1}\text{s}^{-1}\text{] , sendo [I] = Einstein L}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (34)$$

Onde, Δn = ferro ferroso foto-gerado(mol); Φ = Rendimento quântico, sendo 1,38 o valor utilizado, uma vez que para UVC (254 nm) esse é o valor recomendado segundo James et al.(2011); V_1 = volume irradiado (30 mL); t = tempo de irradiação (s).

Δn pode ser calculado de acordo com a equação abaixo:

$$\Delta n = \frac{V_1 V_3 C_t}{V_2} 10^{-3} \quad (35)$$

Onde, V_1 = volume irradiado (2 L).

V_2 = volume retirado das amostras irradiadas (0,25 mL).

V_3 = volume após diluição para determinação da concentração (25 mL).

C_t = concentração de ferro ferroso após a diluição (mol L^{-1}).

Assim, C_t é calculado com um comprimento de onda de 510 nm de acordo com a seguinte equação:

$$C_t = \frac{\text{abs}}{\varepsilon l} \quad (36)$$

Onde, *abs.* = absorvância a 510 nm;

ε = coeficiente de absorvância molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$). ($1,45 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$);

l = caminho óptico da célula de absorção (1cm).

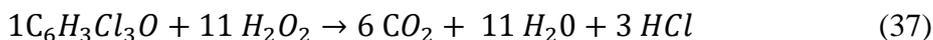
Portanto, os seguintes resultados foram obtidos:

$$I = 2 \times 10^{-4} \text{ Einstein L}^{-1} \text{ s}^{-1} = 4 \times 10^{-4} \text{ Einstein s}^{-1}$$

Levando em consideração que a área irradiada é $4,71 \text{ m}^2$, o fluxo de luz é $8,27 \times 10^{-5} \text{ Einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Convertendo Einstein para Joules ($\text{Joules/Einstein} = 4,71 \times 10^5$), obtém-se um fluxo de luz de **38,99 Joules $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, ou 38,99 W m^{-2}** . Dessa maneira, observa-se uma proximidade do valor obtido pelo radiômetro e o calculado através da actinometria.

Apêndice F

A partir da Equação (37)



Sabendo que 10 mg L⁻¹ de TCP equivale a 5×10^{-5} mol L⁻¹, foi feita a proporção estequiométrica do TCP com H₂O₂, encontrando-se uma concentração de $5,57 \times 10^{-4}$ mols L⁻¹ necessária de H₂O₂.

Logo, segundo a Equação (38)

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (38)$$

Onde,

C₁ : Concentração da solução a ser preparada de H₂O₂;

C₂ : Concentração estequiométrica;

V₁ : Volume da solução de H₂O₂ adicionado ao reator (1mL) *;

V₂: Volume do reator (30 mL).

*valor determinado, de forma a não modificar significativamente o volume reacional.

Foi possível obter uma concentração de C₁ = 0, 0167 mol L⁻¹.

Para determinar o quanto de peróxido tem na garrafa, uma solução contendo 1 mL de H₂O₂ diretamente da garrafa foi adicionado a um balão volumétrico de 10 mL e completado com água Milli-Q. Dessa solução, 1 mL foi retirado e adicionado a 1 mL de metavanadato e diluído em um balão volumétrico de 10 mL.

A concentração obtida foi calculada a partir da transformação de absorvância em concentração através da Lei de Lambert-Beer:

$$A_{450nm} = \varepsilon \times [\text{íon peroxovanadio}] \times l \quad (39)$$

$$A_{450nm} = 283 \times [\text{íon peroxovanadio}] \times l \quad (40)$$

Logo, a concentração de H₂O₂ na garrafa é dada pela seguinte expressão:

$$[H_2O_2]_{\text{pura}} = (A_{450nm} / 283) \times 100$$

Sendo possível encontrar uma concentração de 0, 1371 mol. L⁻¹ na garrafa de H₂O₂.

Dessa forma, um novo cálculo a partir da Equação (41) foi realizado.

$$C_3V_3 = C_4V_4 \quad (41)$$

Onde,

C_3 : Concentração da solução de H_2O_2 da garrafa;

C_4 : Concentração calculada de acordo com a estequiometria da reação (C_1);

V_3 : Volume de H_2O_2 retirado da garrafa;

V_4 : Volume do recipiente da solução preparada de H_2O_2 .*

*Soluções foram preparadas em balões volumétricos de 50 mL.

Consequentemente, um volume de 6 mL foi encontrado através da Equação 38 para a preparação de uma solução de $0,0167 \text{ mol L}^{-1}$ (valor referente a estequiometria da reação para 1 mL no reator) em um balão volumétrico de 50 mL. A partir desse valor de concentração todas as variações da quantidade de H_2O_2 foram calculadas.

Apêndice G

Figura G1 - Ajuste cinético de pseudo – primeira ordem para a degradação do TCP pela fotólise. $[\text{TCP}]_0 = (10,5 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$; pH livre (5,0 – 7,0)

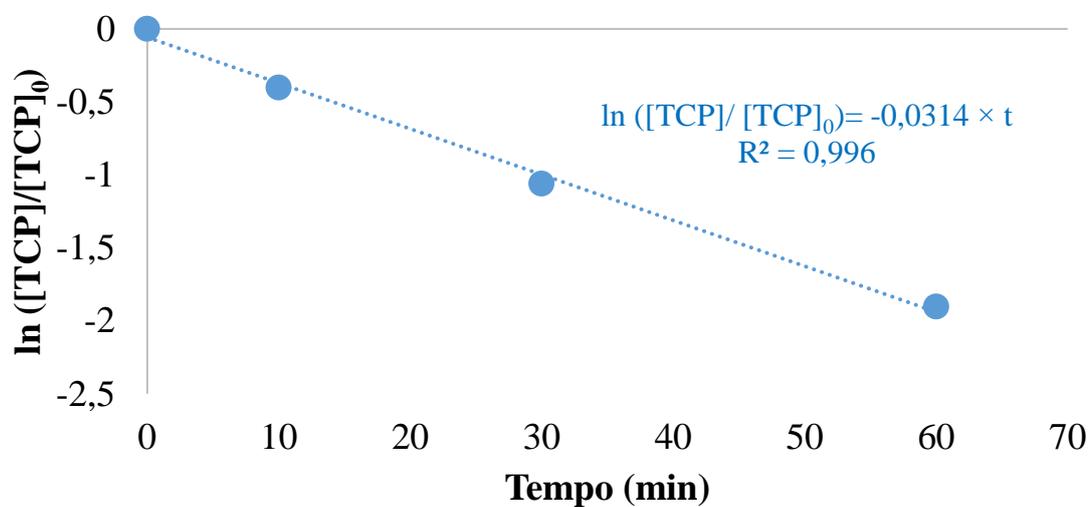


Figura G2 - Ajuste cinético de pseudo – primeira ordem para a degradação do TCP no processo UV/H₂O₂. 0,028 mmol L⁻¹ (●), 0,056 mmol L⁻¹ (●), 0,278 mmol L⁻¹ (●), 0,557 mmol L⁻¹ (●) e 1,110 mmol L⁻¹ (●) de H₂O₂. $[\text{TCP}]_0 = (10,2 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$; pH livre (5,0 – 7,0)

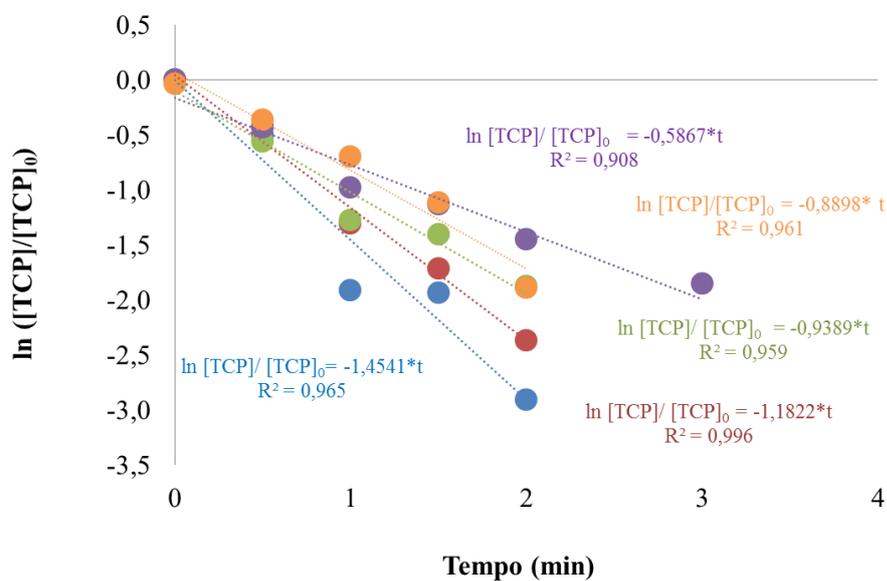


Figura G3 - Ajuste cinético de pseudo – primeira ordem para a degradação do TCP pela fotodegradação UV/H₂O₂ em matriz real. [TCP]₀ = (10,6 ± 0,2) mg L⁻¹; pH livre (5,0 – 7,0)

